



Opløsning af forureningskilde

Broholm, Kim; Kjeldsen, Peter; Butts, Michael Brian

Published in:
Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Publication date:
1996

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Broholm, K., Kjeldsen, P., & Butts, M. B. (1996). Opløsning af forureningskilde. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 1, pp. 131-165). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 1

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen
Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

5 Opløsning af forureningskilde

Kim Broholm, Peter Kjeldsen, Michael Butts

5.1 Indledning

Som beskrevet i afsnit 2.1 udgør en forureningskilde først et grundvands-forureningsproblem, i det tilfælde at stoffer i kilden opløses i infiltrerende nedbør eller grundvand. Forureningskilden kan, jf. afsnit 2.1 både være organiske væsker, der efter transport i den umættede zone og eventuelt den mættede zone (se kapitel 3) er tilstede i undergrunden som en residual fri fase indeholdt i jordens/akvifermateriallets porevolumen, eller uorganiske stoffer, der er nedgravet eller deponeret i form af slagger, flyveaske eller andre restprodukter. Opløsning af stoffer fra sådanne restprodukter er i de fleste sammenhænge blevet benævnt "udvaskning". I dette kapitel vil begreberne "opløsning" og "udvaskning" blive betragtet som synonyme.

Forureningskilden kan som beskrevet bestå af et mere eller mindre porøst restprodukt som i struktur og sammensætning adskiller sig fra de omkringliggende oprindelige jordlag, eller en organisk væske som er trængt ned i undergrunden. I dette kapitel betragtes forureningskilden som det samlede volumen af undergrunden hvori forureningen er placeret, dvs. for frie faser også det tilknyttede jordskelet.

I dette kapitel gives først en indføring i de basale forhold, der styrer opløsning, herunder en opdeling af opløsningsprocessen i to typer, den advektionsstyrede og den diffusionsstyrede opløsning. En teoretisk matematisk beskrivelse af de to typer opløsning beskrives herefter. Dernæst gives en kort oversigt over hvorledes opløsning fra konkrete forureningskilder kan vurderes.

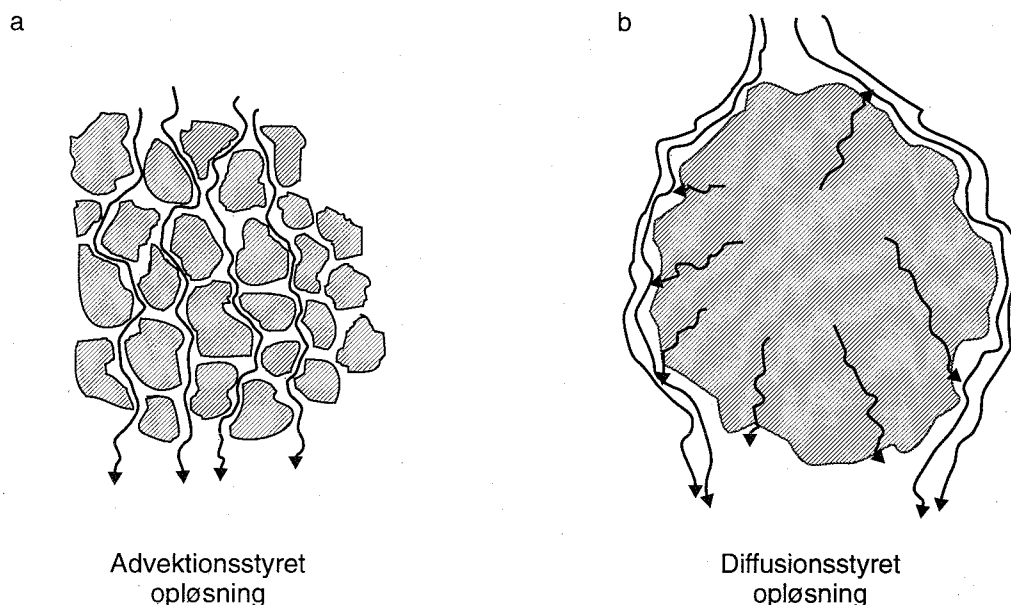
For opløsning af organiske stoffer indeholdt i frie faser er vandopløseligheden en meget central parameter. Det handler primært om Raoult's lov til beskrivelse af ligevægtskoncentrationer i væskefasen, når den frie fase består af flere stoffer. Effekten af andre mere opløselige organiske stoffers, som eksempelvis methanol, på opløseligheden af mindre opløselige stoffer beskrives tillige.

Til sidst gennemgås forskellige simple og komplicerede beregningsmetoder/matematiske modeller, der er relevante for opløsning af organiske stoffer.

5.2 Konceptuel model for opløsning

Betingelserne for vandets fysiske kontakt med forureningskilden er et meget afgørende punkt for hvilke processer, der styrer opløsningen. På figur 5.1 er vist to eksempler på forureningskilder. Figur 5.1a viser en kilde, hvor opløsningen sker af vand, der strømmer igennem forureningskilden, en

såkaldt advektionsstyret opløsning. Figur 5.1b viser en forureningskilde, som er så kompakt, at vand ikke kan trænge ind gennem, hvorfor vandet må strømme udenom kilden. Opløsningen sker da ved at stofferne diffunderer ud af kilden og opløses i det strømmende vand i "grænselaget" mellem kilden og de omkringliggende jordlag, en såkaldt diffusionsstyret opløsning. Det er klart at der vil være tilfælde i mellem de to tilfælde, hvor en del af den nedsivende nedbør (eller strømmende grundvand) trænger gennem kilden og en anden del løber udenom.



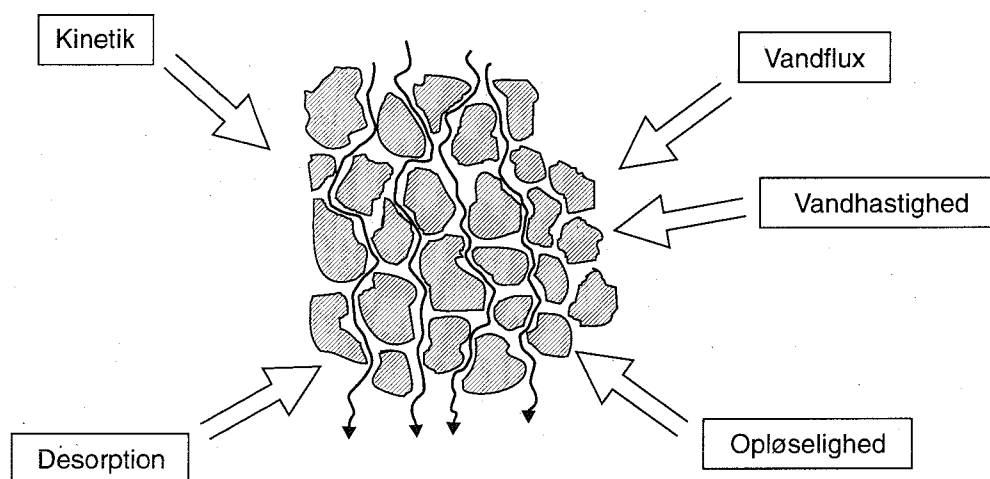
Figur 5.1
Advektionsstyret og diffusionsstyret opløsning.

Knuste slagger og andre permeable restprodukter, samt mindre residualmængder af organiske væsker er eksempler på forureningskilder, der vil være advektionsstyret. Derimod udgør solidificerede restprodukter (flyveaske tilsat beton og lignende, slagger i vejbelægninger m.m.), kompakte tjærklumper, "pandekager" og "pools" af olie og opløsningsmidler (se kapitel 3) forureningskilder, der ofte vil være diffusionsstyrede. Ved større "klumper" hvor det betragtede stof udgør en væsentlig andel af materialet i "klumpen" kan opløsningsprocessen også bestå af en almindelig overfladeopløsningsproces, som er tilfældet ved advektionsstyret opløsning. Den afgørende forskel er da at det overfladeareal der deltager i opløsningsprocessen er betydeligt lavere, og stoffluxen derved mindre.

5.2.1 Advektionsstyret opløsning

Betragtes en porøs forureningskilde under et forstørrelsesglas består den af partikler med en vis størrelsesfordeling. Opløsningen fra den enkelte partikel vil derfor ofte kunne betragtes som en diffusionsstyret opløsning, idet vandet løber i porerummet udenfor partiklen. I de tilfælde hvor opløsningen alligevel kan betragtes som "advektionsstyret", må partiklerne være så små, at tilførelsen af stof til det strømmende vand ikke er begrænset af en eventuel stofdifu-

sion i den enkelte partikel (se også afsnit 5.4). Opløsningen vil derfor styres af stoffets opløselighed under de konkrete forhold, og stoffluxen fra forureningskilden vil tillige afhænge af mængden af vand, der strømmer gennem kilden. I figur 5.2 er vist de vigtigste faktorer af betydning for stoffluxen fra en forureningskilde styret af vandets advektion gennem kilden. I det følgende skal disse faktorer kort kommenteres:



Figur 5.2

De vigtigste faktorer af betydning for stoffluxen fra en forureningskilde ved en advektionsstyret opløsning.

Vandflux. Den mængde vand, der strømmer igennem en forureningskilde, vil i den umættede zone afhænge af mange ting. Hvis kilden er mere grovkornet end den omkringliggende jord, kan der dannes en "kapillar barriere", hvor vandet vil løbe udenom forureningskilden grundet det lavere kapillartryk inden i kilden. Kun ved en væsentlig infiltration, og dermed vandindhold, vil vandet trænge ind i kilden. Kan der ses bort fra dette vil vandfluxen primært afhænge af den infiltrerende vandmængde på den konkrete lokalitet, og kan variere geografisk (jf. afsnit 2.3.1).

I grundvandzonen vil vandfluxen afhænge af den lokale gradient samt kildens hydrauliske ledningsevne, jf., Darcys lov (afsnit 2.3.5). Tilstedeværelse af en fri fase af ikke-vandblandbar væske kan have stor betydning for kildeområdet's hydrauliske ledningsevne, og dermed hvor store vandmængder, der strømmer igennem kilden¹. Tilstedeværelsen af den fri fase kan reducere jorden hydrauliske ledningsevne betydeligt.

Opløselighed. Stoffluxen afhænger udover af den forurenede vandmængde også af den koncentration, som vandet indeholder når det forlader kilden. I de tilfælde hvor stoffet går hurtigt i opløsning (se senere) vil det være lige-vægtskoncentrationen eller stoffets vandopløselighed, der bestemmer den endelige stofkoncentration.

For organiske stoffer afhænger opløseligheden af en lang række faktorer (stoftype, temperatur, tilstedeværelse af andre organiske stoffer i den faste/væske-fasen, m.m.). Disse forhold er indgående behandlet i afsnit 5.6. Vandopløseligheder er tillige opgivet i stofkapitlerne 10-16 for forskellige organiske stofgrupper.

For uorganiske stoffer, som er tilstede i kilden som mineraler (salte) er opløseligheden, jf. afsnit 2.4.4 afhængig af opløselighedsproduktet, K_{so} . I mange tilfælde vil opløseligheden af et fast stof afhænge af syre-base reaktioner, kompleksering og redox-processer, idet nogle af de i det faste stof indgående ioner også indgår i sådanne reaktioner. Opløseligheden kan derfor afhænge af pH, p_e og diverse ligander (se iøvrigt afsnittene 2.4.2, 2.4.5 og 2.6). Et eksempel på sådanne komplicerede opløselighedsforhold kan ses i kapitel 17 om cyanid.

For meget opløselige stoffer kan den resulterende koncentration afhænge af hvor meget stof der er tilgængeligt i kilden, idet alt stoffet vil gå i opløsning med det samme.

Opløsningskinetik. For visse stoffer, det gælder både faste/flydende organiske stoffer og specielt for mineraler, kan selve den kemiske opløsningsreaktion være utrolig langsom, og dermed begrænsende for den resulterende koncentration, dersom *vandhastigheden* i kilden er relativ høj.

Desorption. Både organiske stoffer og tungmetaller kan være bundet til kilden ved sorptionsprocesser (jf. afsnit 2.4.7). I dette tilfælde vil den resulterende kildekonzentration afhænge af den sorberede stofkoncentration og af fordelingskoefficienten, K_d , (forudsættende en lineær isotherm). Desuden kan, specielt for organiske stoffer, desorptionsprocessen foregå meget langsomt, og kan dermed være bestemmende for stofmængden der frigives. Desorptionsforholdene er yderligere beskrevet for de organiske stoffer og for tungmetallerne i kapitlerne 7 og 8.

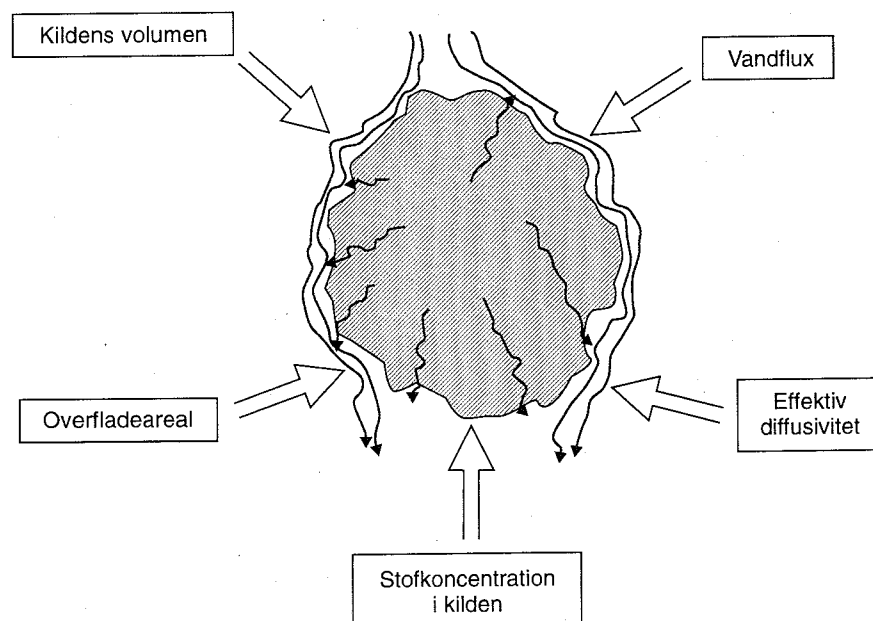
5.2.2 Diffusionsstyret opløsning

I figur 5.3 er de vigtigste faktorer for en diffusionsstyret opløsning beskrevet. Disse skal kort kommenteres:

Effektiv diffusionskoefficient. Idet at stofopløsningen kun kan foregå ved at stoffet diffunderer ud mod ydersiden af kilden hvor det opløses i det forbi-strømmende vandflow, er hastigheden hvormed stoffet diffunderer, den effektive diffusivitet, som regel af afgørende betydning. Den effektive diffusivitet afhænger af den effektive diffusionskoefficient og af stofkoncentrationsgradienten (jf. Ficks lov - box 2.4). Den effektive diffusionskoefficient afhænger igen af en række faktorer:

Stoffets diffusionskoefficient. Dennes størrelse kan både afhænge af stoffet selv samt den matrix, hvori stoffet skal diffunderer (f.eks. benzens diffusion i tjære).

Kildens tortuositet. Kilden kan indeholde mere eller mindre inaktive områder (f.eks. sten og lignende) som stoffet skal diffunderer udenom (se også afsnit 2.8.4).



Figur 5.3

De vigtigste faktorer af betydning for stoffluxen fra en forureningskilde ved en diffusionsstyret opløsning.

Sorption. Stoffet kan evt. sorbere til visse af kildens bestanddele, hvilket kan reducere diffusiviteten betydeligt. Benzen vil således sorbere til en tjæres generelle bestanddele (se iverigt kapitel 11 om polyaromatiske hydrocarbo-ner).

Kildens stofkoncentration. Idet opløsningen styres af en diffusionsproces, beskrevet af Ficks lov, afhænger stoftransporten af koncentrationen i kilden samt af *kildevolumenet* (i små "klumper" er den gennemsnitlige diffusionsvej mindre hvilket giver en større stofkoncentrationsgradient).

Overfladeareal. Ved flade eller langstrakte kilder er det specifikke overfladeareal større hvilket - alt andet lige - giver en større stofflux fra kilden.

Vandflux. Ved en stor flux af vand langs kildens overflade borttransporteres den uddiffunderede stofmængde hurtigt væk, hvilket resulterer i lave stofkoncentrationer umiddelbart udenfor kilden og dermed større stofflux (pga. en større koncentrationsgradient).

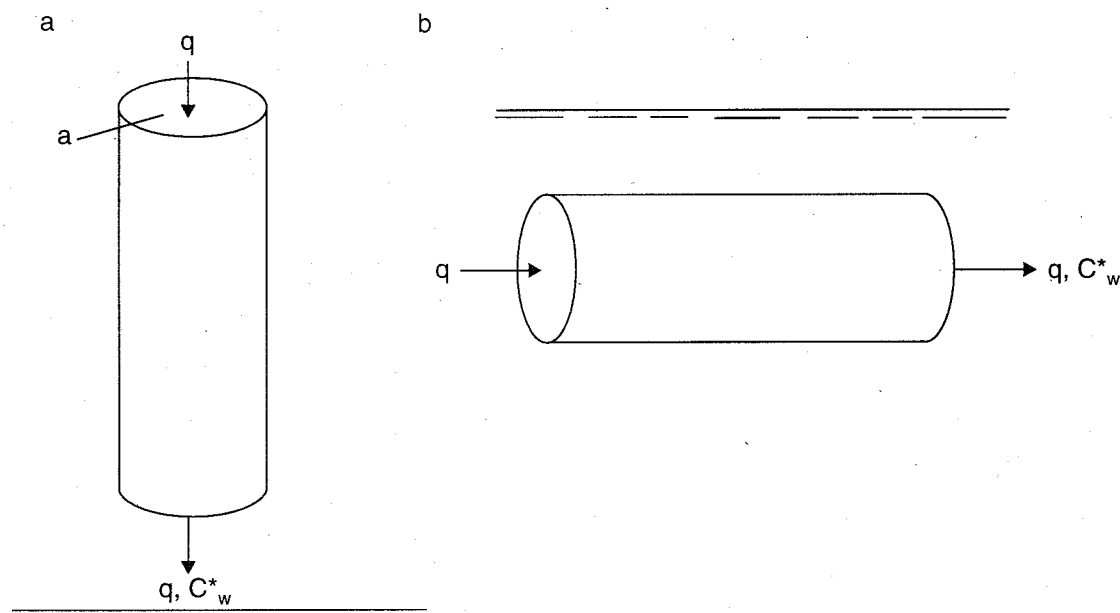
I tilfælde med lav vandflux (f.eks. i en sommerperiode) kan det uddiffunderede stof evt. fordampe direkte fra kildens overflade for senere at overføres til nedsivende vand fra poreluften omkring kilden (se også kapitel 4).

5.3 Teori for advektionsstyret opløsning

I dette afsnit beskrives indledningsvis en simpel model til beregning af stoffluxen fra en kilde. Dernæst beskrives nogle teoretiske overvejelser om betydningen af kinetikken i opløsningsprocessen. Disse overvejelser er udviklet specielt for opløsning af NAPL-kilder i grundvand.

5.3.1 Simpel opløsningsmodel

På figur 5.4 er vist en opløsning af en kilde i den umættede zone (a) eller i den mættede zone (b). Kilden har et tværsnitsareal, A , på tværs af strømningsretningen. Darcy hastigheden gennem forureningskilden forudsættes kendt og der forudsættes øjeblikkelig ligevægt mellem kilden og vandet, således at den udstrømmende kildekonzentration er lig opløseligheden af stoffet, C_w^* , under de konkrete vilkår.



Figur 5.4

Setup for simpel model til udregning af kildestyrken i den umættede zone (a) og den mættede zone (b).

Kildestyrken, S (f.eks. i $g\ s^{-1}$), vil da være lig:

$$S = C_w^* \cdot a \cdot q \quad 5.1$$

Opløseligheden C_w^* er for organiske stoffer indgående diskuteret i afsnit 5. Det største problem ved formel 5.1, udover at kende kildens fysiske udstrækning, er at bestemme en relevant hastighed gennem kilden, idet kildens tilstedeværelse ofte påvirker den lokale naturlige strømning. Som nævnt i afsnit 5.2.1 kan påvirkningen blive så stor, at der kun sker en minimal gennemstrømning af kilden. I et sådan tilfælde skal opløsningsprocessen mere betragtes som en diffusionsstyret opløsning. Et konservativt skøn på opløsningen opnås ved at sætte q lig den generelle Darcy hastighed gældende for lokaliteten. Man risikerer dog at overvurdere kildestyrken groft.

5.3.2 Kinetisk begrænset opløsning

I tilfælde hvor kontakten mellem vandet og stoffet nedsat (f.eks. hvis residualstoffet sidder i lukkede porer), kan opløsningshastigheden være nedsat. Hvis grundvandshastigheden samtidig er høj kan det betyde at der ikke opnås ligevægt.

Opløsningshastigheden, S i (g s^{-1}) fra den frie fase til grundvandet kan udtrykkes som en funktion af en massetransportkoefficient, K_c (i m s^{-1}), en koncentrationsforskel og et kontaktareal mellem vandet og den frie fase, A i (m^2)⁽²⁾:

$$S = K_c A (C_w^* - C) \quad 5.2$$

hvor C_w^* er ligevægtskoncentrationen og C er den resulterende koncentration i vandfasen. Massetransportkoefficienten er således en størrelse der dækker flere forskellige processer, der giver en kinetisk begrænset opløsning.

For grundvandsforureninger med ikke vandblandbare væsker er den naturlige grundvandshastighed ofte mindre end $0,5 \text{ m dag}^{-1}$. Dette vil ofte være så langsomt, at der vil være ligevægt mellem den frie fase og grundvandet, hvorved koncentrationen i grundvandet, der har været i kontakt med den frie fase, vil svare til ligevægtskoncentrationen. Ligevægtskoncentrationen er opløseligheden, hvis den frie fase kun består af et stof, eller den kan beregnes udfra Raoult's lov, hvis den frie fase består af flere stoffer (se afsnit 5.6).

Mange laboratorieforsøg har vist, at der under nogle betingelser ikke er ligevægt mellem grundvandet og den frie fase, og det således kan være nødvendigt at beskrive uligevægten ved formel 5.2^{2,3,4}.

Formel 5.2 kan omskrives lidt:²

$$J_A = K_c (C_w^* - C) \quad 5.3$$

hvor J_A er opløsningsmassefluxen per kontaktareal ($\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Da kontaktarealet A er dårligt defineret opskrives massefluxen ofte per volumenenhed istedet for per arealenhed, dvs.:

$$J_v = \lambda (C_w^* - C) \quad 5.4$$

hvor J_v er opløsningsmassefluxen per volumenenhed ($\text{g m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) og λ er den nye massetransportkoefficient (s^{-1}).

Der er imidlertid et betydeligt problem med den volumen baserede massetransport i forhold til den arealbaserede. Efterhånden som den frie fase bliver opløst, ændrer arealet af den frie fase sig, hvilket medfører, at den volumen baserede massetransport eller rettere λ også ændres.

Der er udført en del teoretiske og praktiske studier til bestemmelse af λ . I tabel 5.1 er gengivet resultaterne af nogle af de senest rapporterede λ -værdier. I tabellen er desuden angivet, under hvilken forsøgsomstændigheder den er bestemt især med hensyn til vandhastigheden og koncentration af den frie fase. Der er øjensynligt stor variation på de fundne λ -værdier, hvilket ikke nødvendigvis skyldes, at der er stor usikkerheden på de enkelte forsøg, men skyldes i lige så høj grad at massetransportkoefficienten afhænger af så mange parametre. Der er rapporteret mange forskellige sammenhænge mellem λ og de parametre den afhænger af. Ligning 5.5 beskriver en af disse sammenhænge, der er udtrykt i dimensionsløse tal⁴.

Tabel 5.1. Massetransportkoefficienter, λ , fundet i litteraturen, samt nogle stikord omkring, hvordan de er fundet og under hvilke forsøgsomstændigheder.

λ (dag ⁻¹)	v (m·dag ⁻¹)	s _n (%)	Pe (-)	Porøst media	Stoffer
17 ⁽³⁾	0,71	0,5	73	fint til medium sand	BTEXér i olie
0,79 ⁽⁵⁾	-	-	-	-	toluen i benzin
98-526 ⁽⁴⁾	0,47-11,5	4,0	7,0-7,6	glaskugler, tre forskellige diametre: 0,2; 0,4 og 0,65 mm	toluen
1,94 ⁽⁶⁾ 1,32 1,78 1,90	semi-batch forsøg*	10	-	glaskugler med diameter mellem 0,25-0,5 mm	naphthalen acenapthen fluoren phenanthren og antra- cen, alle stoffer tilste- de i tjære
125 ⁽⁷⁾ 125 350	0,95	6,2	-	sand	benzen toluen xylener i benzin

*: udført som semi-batchforsøg, så hastigheden er i realiteten 0.

$$Sh = 12 Re^{0,75} Sc^{0,5} s_n^{0,6} \quad 5.5$$

hvor Sh er Sherwoods tal, Re er Reynolds tal, Sc er Schmidts tal og s_n er NAPL-mætningen.

De dimensionsløse tal er defineret ved følgende ligninger:

$$Sh = \frac{\lambda d_p^2}{D} \quad 5.6$$

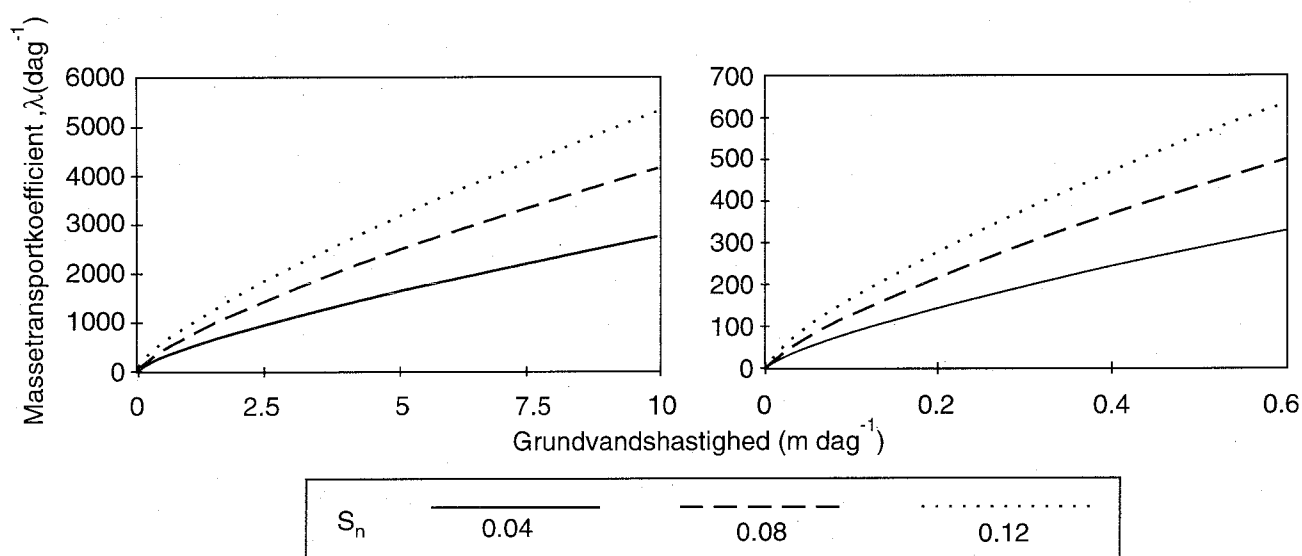
$$Re = \frac{v \rho_w d_p}{\mu_w} \quad 5.7$$

$$Sc = \frac{\mu_w}{\rho_w D} \quad 5.8$$

hvor d_p er kornstørrelsesdiameteren, D er den molekulære diffusionskoefficient i vand, ρ_w er densiteten af vand, μ_w er den dynamiske viskositet af vand. Indsættes udtrykkene for de dimensionsløse tal i ligning 5.5 fås følgende ligning efter lidt omrokering af ledene:

$$\lambda = 12 \frac{v^{0,75} \rho_w^{0,25} D^{0,5}}{\mu_w^{0,25} d_p^{1,25}} s_n^{0,6} \quad 5.9$$

I figur 5.5 er afbilledet λ som funktion af grundvandshastigheden, v , og mætningskoncentrationen af NAPL, s_n , for et porøst media med en kornstørrelsesdiameter, d_p , på $400 \mu\text{m}$. Det ses, at massetransportkoefficienten stiger med stigende indhold af fri fase. Det skyldes, at ved høje koncentrationer af fri fase er den generelt mere tilgængelig for opløsning end ved lave koncentrationer. Det gælder kun, når den frie fase er fordelt i det porøse media og ikke, når den er ophobet på lavpermeable lag som pools. Det ses også af figuren, at massetransportkoefficienten stiger for stigende grundvandshastighed.



Figur 5.5

Beregnet massetransportkoefficient, som funktion af grundvandshastigheden og residualkoncentrationen (se teksten for nærmere beskrivelse af udregningen).

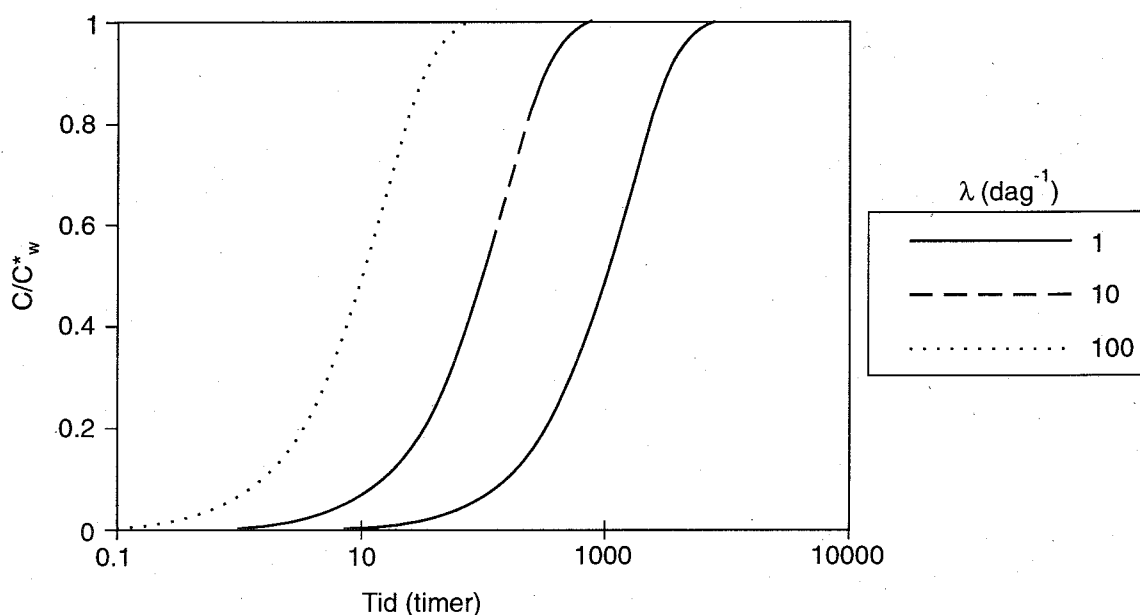
For at få et indtryk af vigtigheden af den kinetisk begrænsede opløsning beregnes koncentrationen i et vandvolumen, der strømmer inde i kilden som funktion af kontakttiden. Differentialligningen, der beskriver dette problem, er opstillet i ligning 5.10.

$$\frac{dC}{dt} = N_v = \lambda(C_w^* - C) \quad 5.10$$

Løsningen til denne differentialligning, idet C sættes lig 0 til tiden lig 0, er følgende:

$$C = C_w^*(1 - e^{-\lambda t}) \quad 5.11$$

Figur 5.6 viser den relative koncentration (C/C_w^*) som funktion af tiden for tre forskellige massetransportkoefficienter (1, 10 og 100 dag^{-1}). Disse tre værdier er ifølge tabel 5.1 typiske massetransportkoefficienter. Figuren viser, at for $\lambda > 100 \text{ dag}^{-1}$ tager det mindre end 100 min at opnå ligevægt. Er λ derimod 1 dag^{-1} , tager det 10000 min (7 dage) at opnå ligevægt.

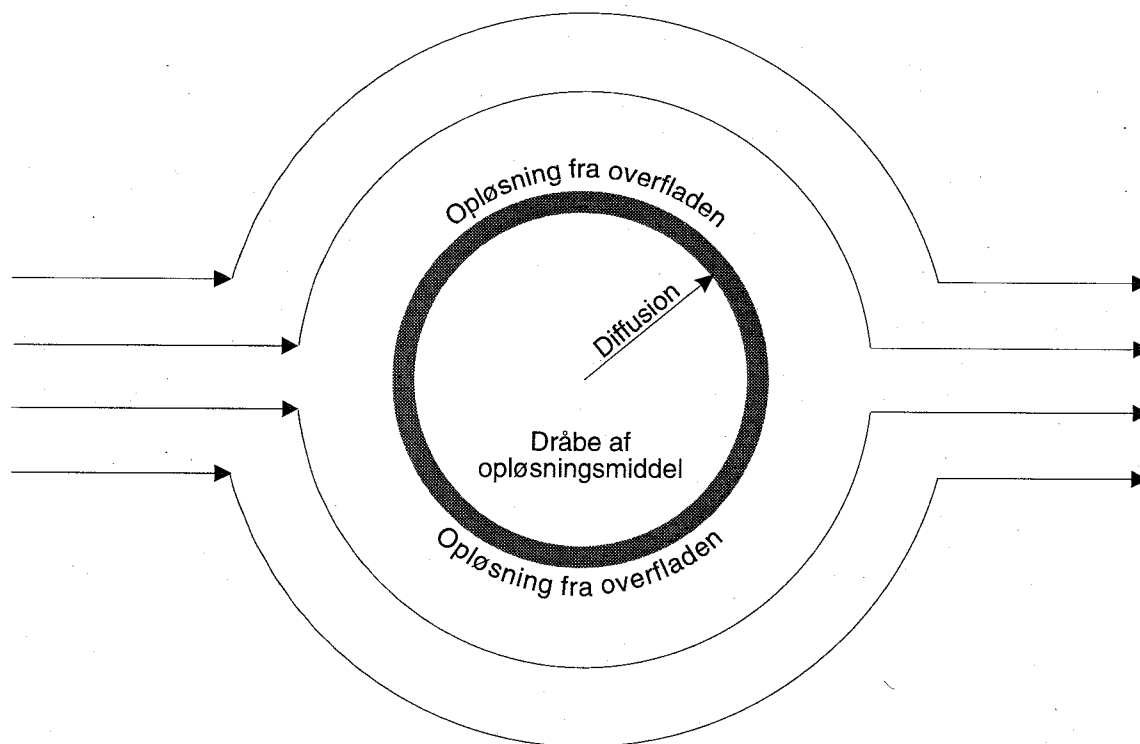


Figur 5.6
Beregnet relativ koncentration i vandet inde i en kilde med fri fase som funktion af massetransportkoefficienten (se teksten for nærmere beskrivelse af udregningen).

Dette viser, at i de tilfælde, hvor λ har en rimelig størrelse, vil man kunne forudsætte, at der er ligevægt, og at det kun er når λ er lille, at det er nødvendigt at tage massetransporten ind i beregningerne. λ er typisk lille når indholdet af fri fase er lille dvs. forholdsvis sent i et udvaskningsforløb. I praksis kan man regne med ligevægt indtil koncentrationen af fri fase er under en eller anden koncentration af fri fase, som sandsynligvis afhænger af det porøse media. Derefter er man nødt til at tage massetransportbegrænsning ind i betragtning, hvis man skal beregne halen på opløsningsforløbet. Desværre vil koncentrationen af stofferne på det tidspunkt stadig være betydelige i forhold til grænseværdierne for stofferne i drikkevand, så det er vigtigt at kunne regne på halen.

5.4 Teori for diffusionsstyret opløsning

Som tidligere nævnt består mange rigtige spild af komplicerede blandinger af stoffer. Da opløsningsprocessen på poreskala niveau som nævnt er en overfladeproces, kan man måske komme i en situation, hvor fjernelsen af et stof foregår hurtigere end stoffet tilføres overfladen fra midten af kilden ved diffusion. Figur 5.7 viser en skitse af processen, hvor den frie fase er idealiseret ved en kugle.



Figur 5.7

Skitse af en kugle, hvorfra der sker opløsning fra overfladen, der derved skaber diffusionsstyret opløsning.

For diffusion ud af eller ind i en kugle opstilles diffusionsligningen i polære koordinater, og kan rimeligt nemt løses analytisk. Ligning 5.12 viser koncentrationen som funktion af afstanden fra centrum af kuglen⁸:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n \pi r}{a}\right) \cdot \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D t}{a^2}\right) \quad 5.12$$

hvor C er koncentration i afstanden r fra centrum, C_0 er koncentration på kuglens overflade, C_1 er begyndelseskonzentration inden i kuglen, a er radius af kuglen, t er tiden, D er diffusionskoefficienten.

Koncentrationen i kuglens centrum fås ved at lade $r \rightarrow 0$. Så får man:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-D n^2 \pi^2 \frac{t}{a^2}\right) \quad 5.13$$

Mængden af stof, der diffunderer ud af eller ind i kuglen, kan beregnes til:

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-D n^2 \pi^2 \frac{t}{a^2}\right) \quad 5.14$$

hvor M_t er den totale masse, der er diffunderet ud af eller ind i kuglen til tiden t , M_0 er den totale masse, der kan diffunderer ud af eller ind i kuglen t .

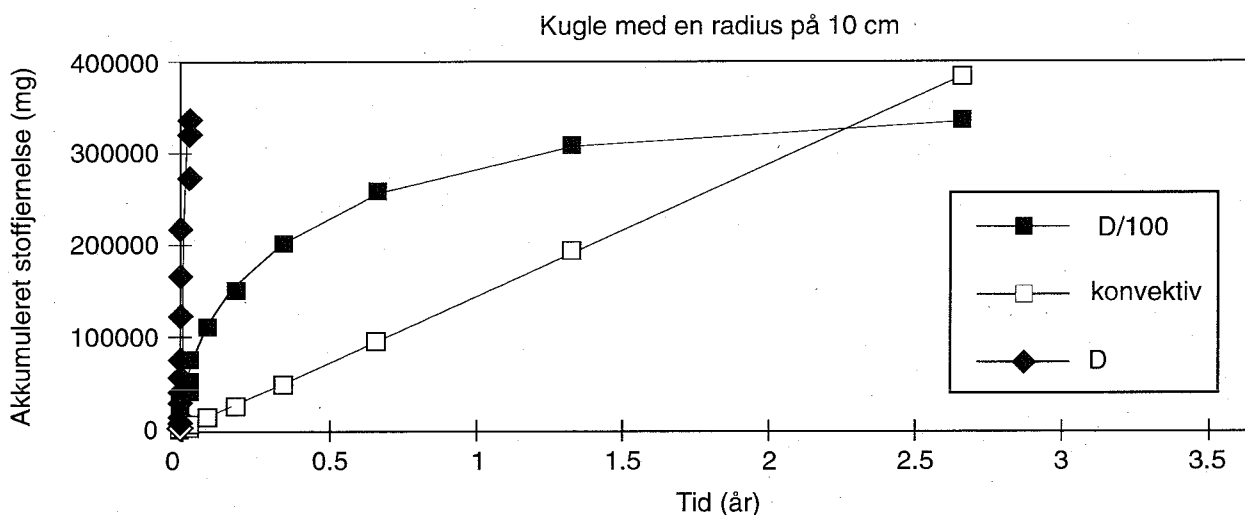
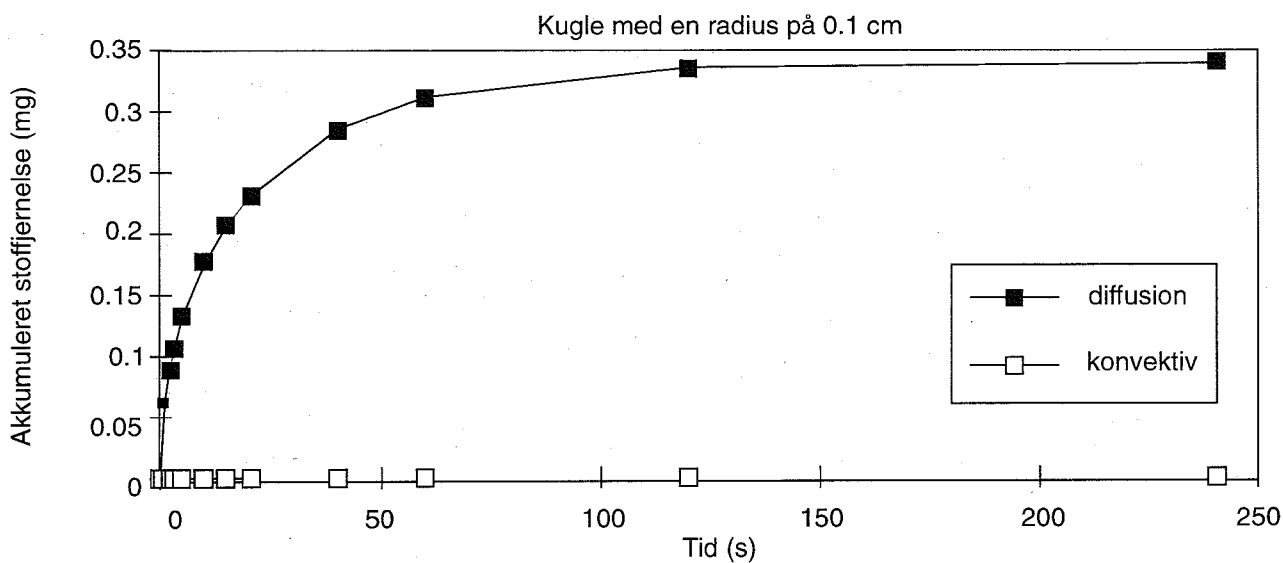
Der findes ikke ret mange data for diffusionskoefficienter af organiske stoffer i en anden organisk fase (se f.eks. Lide⁹). I de følgende beregninger bruges en diffusionskoefficient på $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, der er bestemt for benzen i heptan ved 25°C . Der er regnet på to kugler med en radius på henholdsvis 0,1 cm og 10 cm. Den første kunne repræsenterer en klump af fri fase, der sidder isoleret mellem nogle sandkorn. Den anden repræsenterer en klump tjære, hvor vandgennemstrømningen igennem kuglen er minimal. I begge tilfælde består den frie fase af et stof med en opløselighed på 240 mg L^{-1} , som udgør 5 % af massen i kuglen. De andre 95 % udgøres af et inert stof, der ikke opløses i vandet. Ligning 5.14 benyttes til at beregne, hvor meget masse der diffundere ud af kuglen som funktion af tiden. Det er forudsat, at koncentrationen af stoffet udenfor kuglen er 0. Figur 5.8a og 5.8b viser resultatet af disse beregninger. For den store kugle er der desuden vist en beregning, hvor diffusionskoefficienten er 100 gange mindre end den, der ellers er benyttet. For at kunne bedømme de beregnede masser, der kan diffundere ud af kuglerne sammenlignes de med den masse, der kan fjernes opløst i grundvandet.

Den fjernede masse opløst i grundvandet beregnes meget konservativt, som en typisk grundvandshastighed (10 cm dag^{-1}) multipliceret med stofkoncentrationen (5 % af 240 mg L^{-1}) og et repræsentativt tværsnitsareal. For den lille kugle er benyttet et tværsnitsareal på $0,5 \cdot 0,5 \text{ cm}^2$ og for den store kugle er benyttet et tværsnitsareal på $50 \cdot 50 \text{ cm}^2$. Sammenlignes de beregnede konvektive massetransporter med den masse, som kan diffundere ud af kuglerne, er de, i de to tilfælde, hvor diffusionskoefficienten er $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, mange størrelsesordener mindre. Det viser, at diffusionen ud af den frie fase ikke på nogen måde begrænser opløsningen og at man godt kan forudsætte at den frie fase er homogen. Kun i det tilfælde, hvor diffusionskoefficienten er 100 gange mindre, bliver den konvektive massetransport og diffusionen ud af kuglen sammenlignelige. Om denne diffusionskoefficient er realistisk, er svært at vurdere, men det er klart, at for en klump af tjære med en radius på 10 cm, indeholder klumpen også sandkorn, så diffusionsvejen bliver længere, hvilket medfører en lavere diffusionskoefficient.

5.5 Vurdering af stofopløsning

Specielt for uorganiske restprodukter er sammensætningen ofte så kompliceret at en egentlig udregning af konkrete stoffers opløsning fra kilden ikke kan gennemføres. Derfor vurderes opløsningen fra specielt restprodukter via forsøg, såkaldte udvaskningstests.

For de ikke-blandbare organiske væsker er det som nævnt i afsnit 5.2 de primært fysiske forhold, der begrænser opløsningen. Disse forhold er i øjeblikket under intensiv forskning.



Figur 5.8

a: beregnet akkumuleret stoffjernelse ved henholdsvis konvektion og diffusion, som funktion af tiden fra en kugle med en radius på 0,1 cm; b: beregnet akkumuleret stoffjernelse ved henholdsvis konvektion og diffusion med to forskellige diffusionskoefficienter, som funktion af tiden fra en kugle med en radius på 10 cm (se teksten for nærmere beskrivelse af udregningen).

5.5.1 Udvaskningstests

Udvaskningstests er i dag et meget vigtigt redskab i risikovurdering af restprodukter, specielt nye typer af restprodukter gennemgår undersøgelser via udvaskningstests. Der er blevet benyttet et meget stort antal af forskellige

udvaskningstests, som gør en sammenligning fra tilfælde til tilfælde yderst vanskelig¹⁰. Der er derfor initiativer i gang både på nordisk og europæisk plan med standardisering af udvaskningstests.

Udvaskningstests kan rubriceres på forskellig vis. Den mest afgørende forskel er om opløsningen (udvaskningen) forventes advektionsstyret eller diffusionsstyret (jf. afsnit 5.2). De mange tests er næsten alle udviklet med henblik på at undersøge udvaskningen af uorganiske stoffer (især tungmetaller). Den mest almindelige rubricering er vist i tabel 5.2.

Tabel 5.2 Rubricering af udvaskningstests.

Advektionsstyret udvaskning

Batch ekstraktionstests

- med pH kontrol
- uden pH kontrol

Dynamiske tests

- seriel batch tests (udskiftning af ekstraktionsvæske)
- søjle og lysimeterforsøg

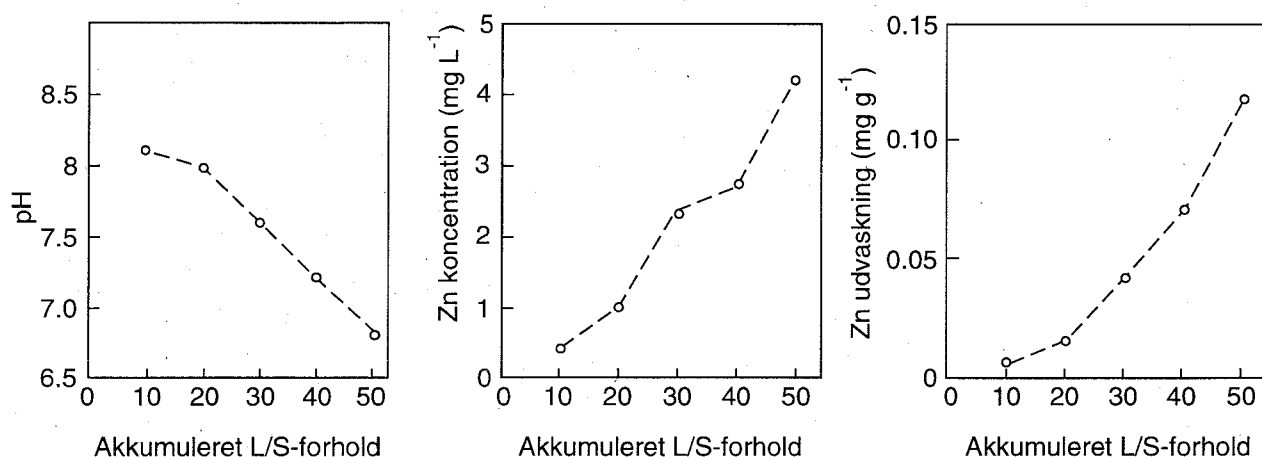
Diffusionsstyret udvaskning

- tank udvaskningstests
 - lysimeterforsøg
-

For den advektionsstyrte udvaskning er den mest simple test en *batch ekstraktionstest*, hvor en repræsentativ prøve af kilden rystes med en ekstraktionsvæske. Omrystningen fortsætter til der er ligevægt (eller af praktiske hensyn i en fast tid, typisk 24 timer). Testen gennemføres ved forskellige L/S-forhold ($L/S = \text{Liquid to Solid}$), dvs. ved forskellige masseforhold mellem ekstraktionsvæske og kildemateriale (restprodukt). Ekstraktionsvæskens pH (som ofte er den mest afgørende faktor) kan ligeledes variere. I de tilfælde, hvor den endelige pH-værdi i batchen efter ligevægt, styres af en gensidig buffring af væske/fast stof vil den endelige pH-værdi afhænge af L/S-forholdet. I sådanne tilfælde kan testen gennemføres med pH-kontrol, dvs. at man ved syre/base-tilsætning styrer mod en fast pH-værdi. Testen kan så gennemføres ved forskellige pH-værdier for at undersøge en eventuel pH-styret opløsning. Også betydningen af ændrede redox-forhold eller tilstedeværelse af komplekserende stoffer i ekstraktionsvæsken kan undersøges ved batch ekstraktionstests.

Tidsfaktoren i udvaskningen kan gennemføres ved en *dynamisk test*, som nemmest gennemføres ved en *seriel batch test*. I denne test fornyes ekstraktionsvæsken et antal gange, hvorved de langsigtede udvaskningsforhold simuleres. Resultaterne fra sådanne test kan afbildes som koncentrationen i udvaskningsvæsken som funktion af det akkumulerede L/S-forhold (dvs. som funktion af hvor meget væske der er strømmet gennem kilden), eller som akkumuleret udvasket stofmængde i procent af det totale stofindhold i kilden som funktion af gennemstrømmet væskemængde. I figur 5.9 er vist et

eksempel på resultater fra en seriel batch test gennemført på såkaldt kupolovnsslam hidrørende fra en metalomsmeltningens virksomhed¹¹. Figuren viser tydeligt en pH-afhængig opløsning, idet der fås faldende pH-værdier efterhånden som slammet udvaskes, resulterende i stigende zink-koncentrationer. Med et samlet akkumuleret L/S-forhold på 50 opnåedes dog kun en total zink-udvaskning på 0,12 mg g⁻¹ svarende til 0,06% af det samlede zink-indhold i slammet.



Figur 5.9

Eksempel på resultater fra udvaskningstests udført på kupolovnsslam. Efter Kjeldsen & Christensen¹¹.

Det i en seriel batch test maksimale akkumulerede L/S-forhold kan ekstrapoleres til en udvaskningstid, T , gældende under feltforhold:

$$T = \frac{\rho_b}{\rho_w} \cdot \frac{h}{N} \cdot \left(\frac{L}{S} \right) \quad 5.15$$

hvor ρ_b er kildens rumvægt (kg tør vægt m⁻³), ρ_w er udvaskningsvæskens densitet (normalt vand med $\rho_w = 1000$ kg m⁻³), h er kildens udstrækning på tværs af gennemstrømningsretningen (m) (dvs. højden for en kilde, som perkolerer af regnvand), N er Darcy hastigheden gennem kilden (m s⁻¹) (dvs. nettonedbøren for en kilde, som perkolerer af regnvand) og L/S er lig det relevante L/S-forhold bestemt i laboratoriet.

Hvis det forhold, at der eventuelt ikke opnås ligevægt under udvaskningsprocessen ønskes forfulgt, kræves gennemførelse af mere komplicerede udvaskningstests i form af *søjleforsøg*, hvor ekstraktionsvæske under kontrollerede forhold i laboratoriet perkolerer igennem en søjle af kildemateriale. Testen kan også gennemføres i en større skala ved udendørs *lysimeterforsøg*, hvor den naturlige infiltration udgør ekstraktionsvæsken.

For kilder, hvor udvaskningen er diffusionsstyret kan gennemføres *tank udvaskningstests*. I sådanne tests fremstilles (hvis det er en solidificeringsproces af et restprodukt, som ønskes undersøgt) eller udskæres en blok af kilden. I de fleste standard tests benyttes kuber med en sidelængde på 4 cm. Blokken placeres i en lukket beholder, hvor udvaskningsvæsken udskiftes løbende (typisk 5-10 gange i løbet af en periode på et par uger). Hvis det forudsættes at udvaskningen alene er styret af diffusion af stof ud af blokken, samt at testen er gennemført over så kort tid at kun en minimal andel af den udvaskbare stofmængde er forsvundet fra blokken, kan den effektive diffusionskoefficient, D_e , bestemmes¹²:

$$D_{e,i} = \frac{\pi \cdot E_i^2}{(4U_{avail} \rho \cdot (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}))^2} \quad 5.16$$

hvor E_i er den målte stofudvaskning i det i 'te step (i mg (m^2 blokoeverflade)), U_{avail} er den tilgængelige udvaskbare stofmængde (i mg (kg tør stof) $^{-1}$), ρ er massefylden af blokken (kg m^{-3}), t_i er tidspunktet hvor ekstraktionsvæsken udskiftedes i step " i " og t_{i-1} er tidspunktet hvor ekstraktionsvæsken udskiftedes i det forrige step (" $i-1$ "). U_{avail} bestemmes via en batchekstraktionsprocedure¹². D_e kan bestemmes udfra de forskellige udførte step og en gennemsnitlig værdi kan udregnes. Eventuelt udelades resultater fra de første step, som kan være påvirket af ikke-diffusiv opløsning (overflade afvaskning), og de sidste step hvor diffusionen eventuelt er påvirket af at stofmængden udtømmes i blokken. Er den effektive diffusionskoefficient bestemt kan den akkumulerede opløsning, E (i mg (m^2 blokoeverflade) $^{-1}$) udregnes også for længere tider end forsøget varede:

$$E = U_{avail} \cdot \rho \cdot \sqrt{\frac{4D_e t}{\pi}} \quad 5.17$$

For meget lange tider er ovennævnte ligning ikke gældende idet opløsningen påvirkes af den reducerede stofkoncentration i blokken. I de tilfælde skal mere sofistikerede modeller benyttes svarende til ligning 5.14 gældende for kugleformede "blokke" (se ellers de Groot & Hoede¹³).

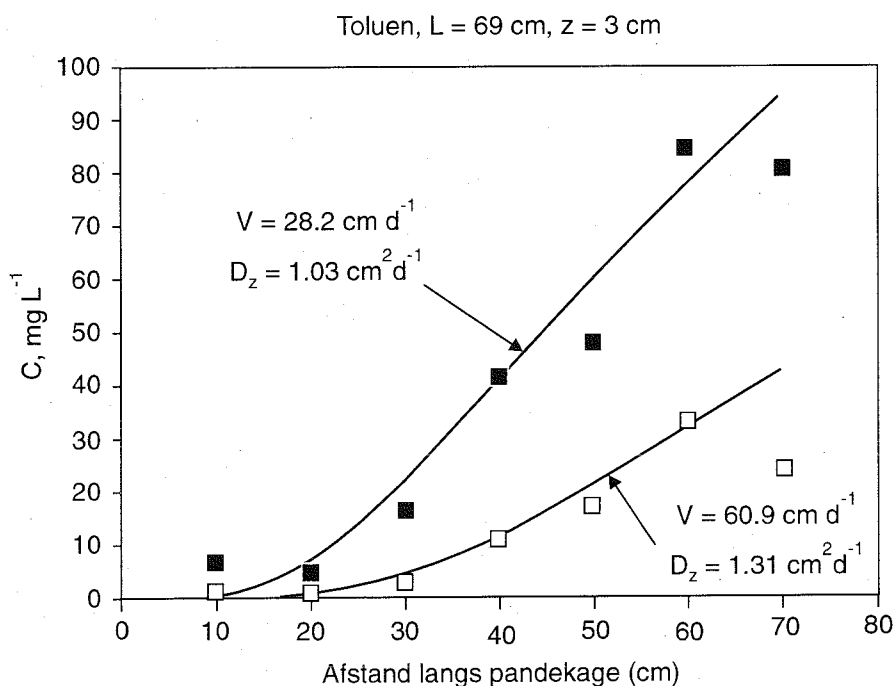
De mange udvaskningstest er alle som nævnt udviklet med henblik på at undersøge udvaskning af primært uorganiske stoffer fra restprodukter, en udvaskning som især er opløselighedsstyret. Disse erfaringer har derfor også naturligt smittet af på udformningen af standardtestene og resultatvurderingen. Der er dog indenfor de senere år også sat fokus på udvaskningen af specifikke organiske stoffer fra bl.a. affaldsjord og andre affaldstyper. Der er således et stort behov for at tilpasse de benyttede metoder til brug for organiske stoffer, som kan fordampe og blive nedbrudt under testen. Ligeledes er der behov for opnåelse af basal viden for de basale processer der styrer udvaskningen af organiske stoffer (se næste afsnit, samt afsnit 7.3 om desorption af organiske stoffer).

5.5.2 Opløsning af DNAPL "pools" og LNAPL "pandekager"

Som beskrevet i kapitel 3 vil et spild af LNAPL ofte resulterer i dannelse af en "pandekage" ovenpå grundvandsspejlet. Tilsvarende kan et spild af en DNAPL resultere i dannelse af en "pool" ovenpå et lavpermeabelt lag. Det specielle ved disse to situationer er, at NAPL'en er relativ utilgængelig for

opløsning, idet opløsningen delvist vil være diffusionsstyret. I dette afsnit vil de to tilfælde blive behandlet under et, da de konklusioner der kan drages er ens.

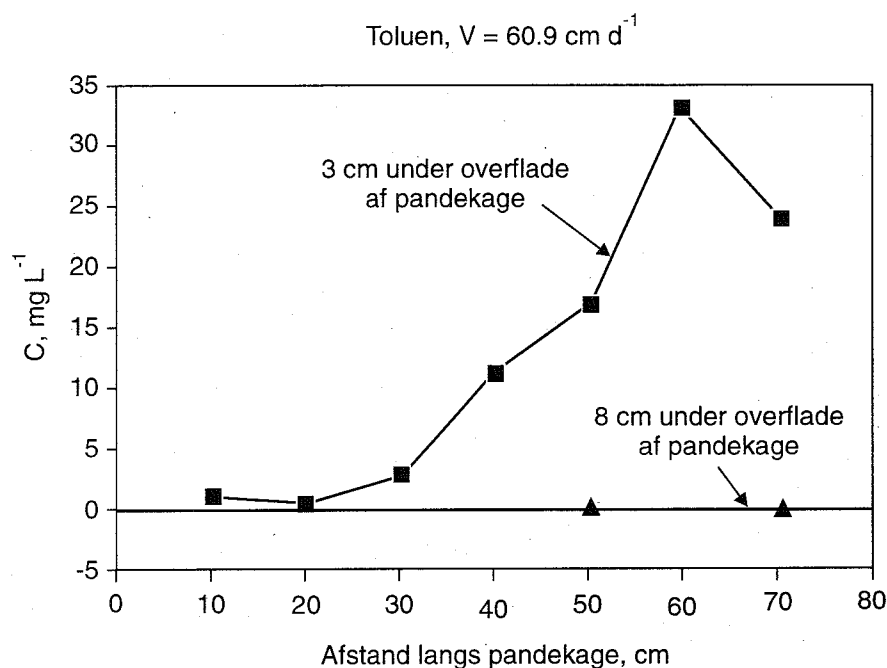
Ekspérimentelt er der ikke udført ret mange forsøg med kontrollerede LNAPL pandekager eller DNAPL pools. Opløsningen af toluen er blevet studeret i et kunstigt grundvandssystem¹⁴. En toluenpandekage med højden 2 cm, længden 69 cm og bredden 20 cm indeholdende 1 liter toluen totalt blev indbygget i grundvandssystemet. Dette svarer til en mætningskoncentration af toluen på 0,77 af porøsiteten. Det var muligt at udtage vandprøver forskellige steder langs pandekagen og i forskellig afstand fra den. Figur 5.10 viser koncentration af toluen 3 cm under pandekagen og i forskellige afstande fra den opstrøms ende af pandekagen. I figuren er vist kurver for to forskellige grundvandshastigheder. Koncentrationen, hvor pandekagen ender (69 cm), er 80-90 mg L⁻¹ ved en hastighed på 28,2 cm d⁻¹ (svarende til en kontaktid på 2,4 dag) og 30-40 mg L⁻¹ ved en hastighed på 60,9 cm d⁻¹ (svarende til en kontaktid på 1,3 dag). Begge koncentrationer er langt fra opløseligheden af toluen på 515 mg L⁻¹. Figur 5.11 viser tilsvarende toluenkonzentrationen ved to forskellige vertikale afstande fra pandekagen henholdsvis 3 cm og 8 cm. Den viser, at i dette system er der stort set ingen opløst toluen 8 cm fra pandekagen.



Figur 5.10

Målte toluenkonzentrationer som funktion af afstanden fra starten af poolen for to forskellige vandhastigheder. Efter Voudrais & Yeh¹⁴.

Dette eksempel viser, at selv for en rimelig lang pandekage, er kontakten mellem vand og NAPL så ringe, at koncentrationen 3 cm fra grænsefladen er ret lille i forhold til opløseligheden. Forskellen på ikke-ligevægtsopløsning (se afsnit 5.3.2) og opløsning af en pool/pandekage er, at en pool/pandekage typisk indeholder meget høje mætningskoncentrationer af den frie fase i forhold til, når NAPL'en er fordelt som residualer. Det bevirker, at den relative permeabilitet for en pool er meget mindre end for residualer.



Figur 5.11

Målte toluenkoncentrationer som funktion af afstanden fra starten af poolen i to forskellige højder over poolen. Efter Voudrais & Yeh¹⁴.

I kapitel 3 er beskrevet, hvad der sker, når en pandekage af LNAPL flyder oven på et varierende vandspejl. Resultatet er, at LNAPL residualer fanges under vandspejlet, hvilket gør den frie fase meget mere tilgængelig for opløsning end hvis den bare er fordelt som en sammenhængende pandekage af fri fase. Hermed forøges opløsningen af LNAPL'en betydeligt

5.6 Vandopløselighed af organiske stoffer

Under mange forhold vil opløsningen af organiske stoffer både i den mættede og umættede zone afhænge af hvilken vandopløselighed det organiske stof har under givne betingelser. Dette kan som nævnt afhænge af en lang række faktorer, som vil blive belyst i det kommende afsnit.

5.6.1 Opløselighed af rene stoffer

Opløselighed af væsker

Opløseligheden af en væske eller fast stof i en anden fase er defineret som ligevægtskoncentrationen af et stof i den anden fase, når der er overskud af dette stof. Under disse betingelser betegner man opløsningen som mættet. Den opløselighed, der er relevant for grundvandsforurening, er opløseligheden af et stof i vand. Opløseligheden er således en karakteristisk konstant for et stof. Det er derfor ret overraskende, at opløseligheden af stoffer varierer relativt meget afhængig af, hvilken reference man benytter. Eksempelvis kan man for trichlorethylen finde opløseligheder, der varierer mellem 1000 mg L^{-1} og $1400 \text{ mg L}^{-1(15)}$. Dette gælder i øvrigt de fleste konstanter.

Grunden til, at opløseligheden af et stof kan varierer er, at mange af dataene stammer fra gammel litteratur, hvor måleteknikkerne ikke var så præcise som i dag. Desuden er renheden og stabiliteten af stofferne også blevet forbedret væsentligt. Det er derfor vigtigt at være kritisk i sit valg af kemiske konstanter, hvis det har en betydning for det man skal benytte dem til.

Temperatureffekt

Opløseligheden af stoffer er generelt temperaturafhængig. Der findes ingen tommelfingerregel for opløselighedens temperaturafhængighed. I tabel 5.3 er angivet opløseligheder for forskellige klorerede alifater ved forskellige temperaturer. Dataene, der er vist i tabellen, viser ikke noget entydigt om, at opløseligheden stiger eller falder med stigende temperatur. Dataene er bestemt i laboratorieforsøg og er fra samme undersøgelse. Derfor er den variation, der er mellem opløselighederne ved forskellige temperaturer i høj grad udtryk for den reelle forskel og usikkerheden på målingerne er ikke ret stor. Dataene afslører også, at variationen i opløseligheden ikke er ret stor, når det drejer sig om de temperaturforskelle, der observeres under naturlige grundvandsforhold.

Tabel 5.3. Opløseligheden af udvalgte klorerede alifater i vand ved forskellige temperaturer¹⁶.

Stof↓	Temperatur→	10°C	20°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Dichlormethan		20100	18800	18900				
Chloroform			8100		7800			7700
Carbon tetrachlorid			700	650		650		
1,1-Dichlorethan			5000		4400		5200	
1,2-Dichlorethan			9400		9200			9800
1,1,1-Trichlorethan			1300	1300		1400		
1,1,2-Trichlorethan			4900		5300			6100
cis-1,2-Dichlorethylen			6300	6100		6200		
trans-1,2-Dichlorethylen			4500	4100		3900		
Trichlorethylen			1400	1400		1300		

Effekt af uorganiske salte

Opløseligheden afhænger desuden af tilstedeværelsen af eksempelvis salte i vandet. Sammenhængen beskrives normalt ved følgende udtryk¹⁷:

$$\log \left(\frac{C_w^*}{C_w} \right) = K_s C_s \quad 5.18$$

hvor C_w^* er opløseligheden af stoffet i rent vand, C_w er opløseligheden af stof i vand indeholdende salte, K_s er en konstant og C_s er koncentrationen af salt i vandet. For opløseligheden af benzen og toluen i vand indeholdende natriumchlorid har man fundet K_s til henholdsvis 0,1836 L mol⁻¹ og 0,2052 L mol⁻¹

ved 25°C. Af ligning 5.18 ses at opløseligheden falder med stigende indhold af salt. For toluen eksempelvis kræves en natriumchloridkoncentration på 0,22 mol L⁻¹ (13 g L⁻¹) for at opløseligheden i rent vand falder 10%, hvilket viser, at koncentrationen af et salt skal være rimelig høj for at have en effekt på opløseligheden af organiske stoffer. Havvand indeholder typisk 30 g L⁻¹ NaCl⁹ og lossepladsperskolat kan indeholde op til 4 g L⁻¹ chlorid, samt en række andre uorganiske og organiske stoffer¹⁸, der kan have en effekt på opløseligheden af organiske stoffer.

Opløselighed af faste stoffer

Mange stoffer (f.eks. naphtalen) er i ren form faste stoffer ved stue- og grundvandstemperaturer. Normalt bestemmes opløseligheden af faste stoffer, som koncentrationen i vand i ligevægt med det faste stof. Når de faste stoffer optræder i blandinger med andre stoffer, hvoraf nogle er væsker, er den endelige blanding næsten altid en væske. Det er derfor nødvendigt at korrigere opløseligheden af faste stoffer i vand. Den opløselighed, man beregner, kaldes den underafkølede væskeopløselighed og beregnes ud fra følgende formel¹⁹:

$$C_{w,l}^* = C_{w,s}^* e^{\left(\frac{\Delta S}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \right)} \quad 5.19$$

hvor $C_{w,l}^*$ er den underafkølede væskeopløselighed, $C_{w,s}^*$ er opløselighed af det faste stof i vand, ΔS er fusionsentropien, R er gaskonstanten, T_m er stoffets smeltepunkt og T er temperaturen af det aktuelle system (begge i Kelvin).

Hvis ΔS er ukendt, kan ovenstående formel approximeres med følgende:

$$C_{w,l}^* = C_{w,s}^* e^{(5,8 \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right))} \quad 5.20$$

Tabel 5.4 viser et eksempel på beregningen af $C_{w,l}^*$. Den viser, at der kan være stor forskel mellem stoffernes fast-stof opløselighed og deres underafkølede væskeopløselighed. En forskel, der bliver større for stigende smeltepunkt.

Tabel 5.4. Eksempel på beregning af den underafkølede væskeopløselighed ($C_{w,l}^*$) ved 25°C (eller 20°C) ud fra de faste stoffers opløselighed ($C_{w,s}^*$) og smeltepunkt (T_m).

Stof	T_m (°C)	$C_{w,s}^*$ (mg L ⁻¹)	$C_{w,l}^*$ (mg L ⁻¹)
Naphtalen	80,5	31,7	112
Phenantren	101	1,10	6,2
Pyren	156	0,132	2,6
Benzo(a)pyren	175	0,0038	0,12

5.6.2 Opløselighed af stoffblandinger

I de fleste tilfælde består den frie fase af flere stoffer. Ligevægtskoncentrationen af det enkelte stof kan i disse tilfælde beregnes ud fra Raoult's lov²⁰:

$$C_{w,i} = \gamma_i x_i C_{w,i}^* \quad 5.21$$

hvor $C_{w,i}$ er ligevægtskoncentrationen i vand af stof i (også benævnt den effektive opløselighed), γ_i er aktivitetskoefficienten af stof i i den organiske fase, x_i er molfraktionen af stof i i den organiske fase og $C_{w,i}^*$ er opløseligheden i vand af stof i . Hvis stoffblandingerne opfører sig ideelt, dvs. at stofferne i den organiske fase ikke påvirker hinanden, er aktivitetskoefficienten (γ_i) lig med en, og Raoult's lov kan skrives som:

$$C_{w,i} = x_i C_{w,i}^* \quad 5.22$$

Forsøg med simple blandinger af stoffer har vist, at mange stoffblandinger følger denne simple version af Raoult's lov^{15,21,22,23}. Mere komplekse blandinger som tjære og olie opfører sig derimod ikke altid ideelt. Fejlen er dog sjældent mere end en faktor 2 eller 3 (Banerjee²⁰). (Se iøvrigt afsnit 11.4.1).

Hvis man ikke kan anvende den simple udgave af Raoult's lov, men har en kompleks blanding, hvor det er nødvendigt at bestemme aktivitetskoefficienten i ligning 5.21, er der forskellige metoder til at estimere den. En metode er ved at bruge UNIFAC, der er en forkortelse for Universal Quasi Chemical Functional Group Activity Coefficients Method. UNIFAC er en semi-empirisk model baseret på et kemisk struktur gruppebidragsprincip. Fordelen ved metoden er, at aktivitetskoefficienterne kan estimeres for hvilken som helst kemisk stof, hvis blot stoffet består af nogle grupper, som UNIFAC kender konstanter for. UNIFAC metoden blev introduceret af Fredenslund²⁴ og er siden blevet udvidet og forbedret^{25,26}. Aktivitetskoefficienter kan benyttes til estimation af opløseligheden af et givet stof, oktanol-vand fordelingskoefficienten og Henrys konstant^{27,28,29}.

Raoult's lov er simpel at anvende, hvis hele sammensætningen af den organiske blanding er kendt, så molvægten af hele blandingen kan beregnes. Derved kan molfraktionen af hver enkelt stof beregnes. Det er desværre ikke altid tilfældet. Olie og tjære f.eks består af mange hundrede forskellige stoffer (jf. afsnit 2.2.4), hvor det er umuligt at måle dem alle som enkeltstoffer. I stedet for at bruge molfraktionen i Raoult's lov kan den erstattes direkte med vægtfraktionen, så Raoult's lov bliver:

$$C_{w,i} = w_i C_{w,i}^* \quad 5.23$$

hvor w_i er vægtfraktionen af stof i . Beregninger på mere komplekse blandinger har vist, at fejlen ved at anvende vægtfraktionen i stedet for molfraktionen sjældent er mere end en faktor 2-3 (Dyreborg & Arvin³⁰).

Eksempel på anvendelse af Raoult's lov

I dette eksempel vil koncentrationen i vandfasen i ligevægt med en organisk fase bestående af 50 vol-% chloroform og 50 vol-% tetrachlorethylen blive beregnet. Først omregnes vol-% til molfraktioner. Det antages for nemheds skyld, at der totalt er 2 L fri fase, dvs. 1 L chloroform og 1 L tetrachlorethylen. Mængden (M) af mol af hver af stofferne beregnes som:

$$M_i = V_i \cdot \rho_i / MW_i$$

$$M_{\text{chloroform}} = 1 \text{ L} \cdot 1,48 \text{ kg L}^{-1} / 119,4 \text{ g mol}^{-1} = 12,40 \text{ mol}$$

$$M_{\text{tetrachlorethylen}} = 1 \text{ L} \cdot 1,62 \text{ kg L}^{-1} / 165,8 \text{ g mol}^{-1} = 9,77 \text{ mol}$$

Molfraktionerne bliver derfor:

$$\begin{aligned} X_{\text{chloroform}} &= M_{\text{chloroform}} / (M_{\text{chloroform}} + M_{\text{tetrachlorethylen}}) \\ &= 12,40 / (12,40 + 9,77) = 0,5593 \end{aligned}$$

$$X_{\text{tetrachlorethylen}} = 9,77 / (12,40 + 9,77) = 0,4407$$

Ligevægtskoncentrationerne kan herefter beregnes ud fra Raoult's lov (ligning 5.22):

$$C_{\text{chloroform}} = 0,5593 \cdot 8700 \text{ mg L}^{-1} = 4866 \text{ mg L}^{-1}$$

$$C_{\text{tetrachlorethylen}} = 0,4407 \cdot 240 \text{ mg L}^{-1} = 105,8 \text{ mg L}^{-1}$$

5.6.3 Effekt af cosolventer på opløseligheden af organiske stoffer

For at hæve oktantallet for den blyfri benzin tilsættes der forskellige stoffer til benzinen. I Danmark tilsættes f.eks. MTBE (methyl-tertiær-butyl-ether) og i andre lande tilsættes f.eks. methanol³¹. Indenfor opløselighedsteorien benævnes disse stoffer ofte som cosolventer, fordi deres tilstedeværelse virker opløselighedsforøgende. Tilsætning af cosolventer in situ til forureninger indeholdende organiske stoffer har været forsøgt som en måde at forøge opløsningsprocessen. I dette afsnit vil deres effekt på opløseligheden af andre organiske stoffer blive gennemgået.

Den følgende beskrivelse følger i høj grad Poulsen et al.³². Traditionelt beskrives effekten ved en såkaldt log-lineær model, hvor:

$$\log(C_m) = \log(C_w^*) + \beta f_c \quad 5.24$$

hvor C_m er opløseligheden i vand-cosolvent blandingen, C_w^* er opløseligheden i vand, f_c er volumen fraktionen af cosolvent i væskefasen og β er en konstant, der beskriver et stofs evne til at blive opløst i cosolventet.

β er defineret ved følgende udtryk:

$$\beta = \log \left(\frac{C_c}{C_w^*} \right) \quad 5.25$$

hvor C_c er opløseligheden i cosolventet. Forsøg har desuden vist følgende sammenhæng

$$\beta = a \log(K_{ow}) + b \quad 5.26$$

hvor K_{ow} er oktanol-vand fordelingskoefficienten og a og b er konstanter, der gælder for forskellige stofgrupper. For BTEX'er har man fundet $a = 2,57$ og $b = -3,01$.

Forskellige forsøg har vist, at ligning 5.24 ikke gælder ved små indhold af cosolvent. Under en vis f_c -værdi (20%) observeredes en lineær sammenhæng:

$$C_m = f_c V_H C_c^i + (1 - f_c V_H) C_w^* \quad 5.27$$

hvor V_H er forholdet mellem hydrat-ions-skæl-volumenet og cosolvent volumenet og C_c^i er opløseligheden indenfor hydrat-ions-skællen. For opløseligheden af toluen i vand-methanol blandinger med $f_c < 20\%$ har man estimeret V_H til 6,7 og C_c^i til $1,4 \cdot C_w^*$. For højere cosolvent indhold gælder den traditionelle log-lineære sammenhæng. Da den først er gældende fra et vist breakpoint (f_c') modificeres ligning 5.24 til:

$$\log(C_m) = \log(C_m(f_c')) + \beta(f_c - f_c') \quad 5.28$$

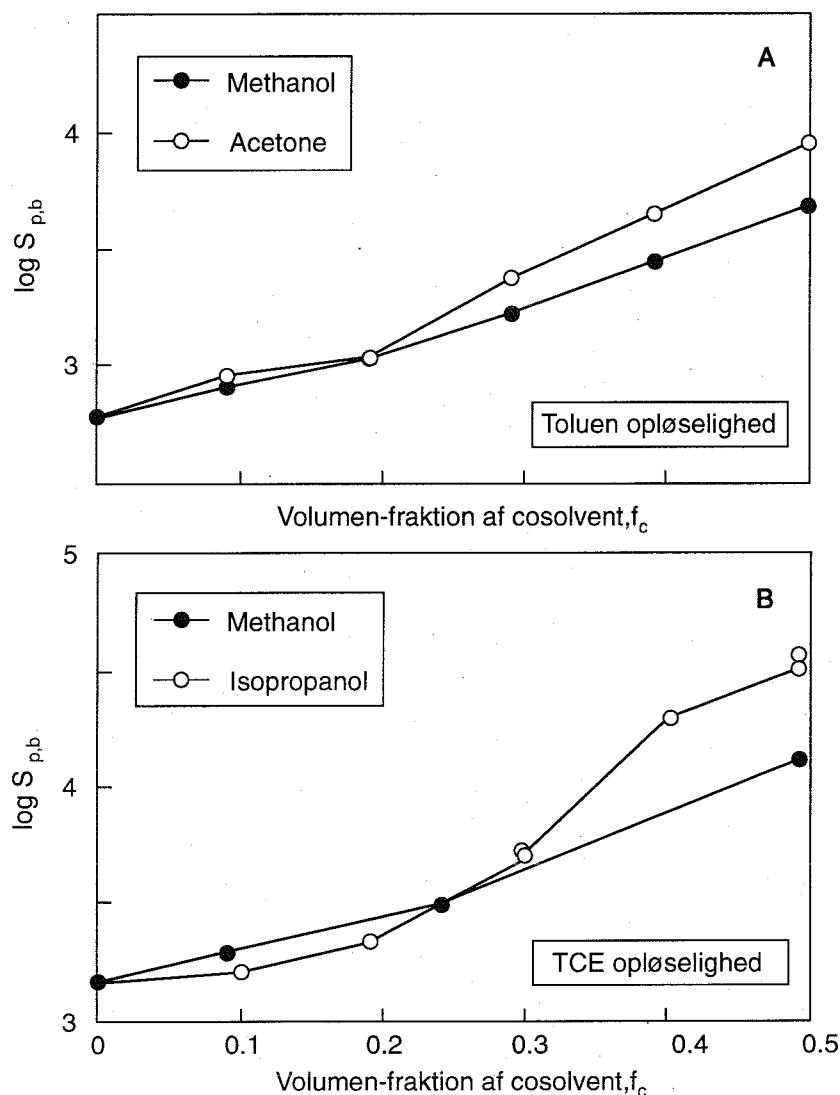
hvor $C_m(f_c')$ er opløseligheden i vand-methanol blandingen ved breakpoint.

Figur 5.12 viser et eksempel på methanols og acetones effekt på opløseligheden af toluen samt methanol og isopropanols effekt på opløseligheden af trichlorethylen. Figuren viser, at opløseligheden af både toluen og trichlorethylen stiger med stigende koncentration af cosolventet. Denne effekt er kraftigst for cosolventkoncentrationer større end 20-25%. Det ses desuden, at forskellige cosolventer har varierende effekter på opløseligheden.

Ovenstående udtryk for cosolventers effekt på opløseligheden af organiske stoffer er udledt under forudsætning af, at det endelige system er et tofase system (en organisk fase og en vand-cosolvent fase). Ofte ved meget høje indhold af cosolvent vil den endelige blanding kun bestå af en fase, dvs. den organiske fase blive blandbar med vand-cosolvent fasen. Et tre-fase diagram viser under hvilken forhold en blanding af tre "stoffer" bliver een eller to faser. Figur 5.13 viser et tre-fase diagram for vand, methanol og benzin. Det ses af figuren, at for de fleste blandinger vil der være to faser, men ved høje methanolkoncentrationer vil der kun være en fase. I det tilfælde, hvor de organiske stoffer er blandbare med cosolventet, gælder ligning 5.25 ikke, da β er ∞ .

De fleste forsøg til beskrivelse af forskellige cosolventers effekt på opløseligheden af stoffer er udført på en måde, hvor cosolventet allerede er i væskefasen. Når det drejer sig om tilsætning af stoffer til benzin er cosolventet ikke i vandfasen men i den organiske fase. Beregning af et udvaskningsforløb fra en benzinforurening, hvor benzinen indeholder eksempelvis methanol, er i princippet ikke anderledes end for en almindelig multi-komponent kilde (se afsnit 5.6.2). Nogle cosolventer er imidlertid blandbare med vand eksempelvis methanol. Det bevirker, at Raoult's lov vil forudsige at alt methanolen fordeler sig til vandfasen. Det er imidlertid ikke tilfældet, hvilket illustreres bedst ved, at methanol har en oktanol-vand fordelingskoefficient ($K_{ow} = 0,178$). Litteraturen indeholder ikke ret meget datamateriale om fordelingskoefficienter for methanol og andre vand-blandbare stoffer mellem eksempelvis benzin og vand. For methanol er der fundet en forde-

lingskoefficient mellem benzin og vand på 0,0051. Opløsningsberegninger har vist, at selvom oktanol-vand og benzin-vand fordelingskoefficienterne varierer med en faktor 35, er forskellen på udvaskningsforløbene i de to tilfælde ikke signifikant forskellige³³. Det viser, at oktanol-vand fordelingskoefficienten kan anvendes i stedet for en benzin-vand fordelingskoefficient, hvis andet ikke er til rådighed.



Figur 5.12

Toluen og trichlorethylens opløselighed som funktion af indholdet af henholdsvis methanol, acetone eller isopropanol i vand. Efter Pinal⁵⁰.

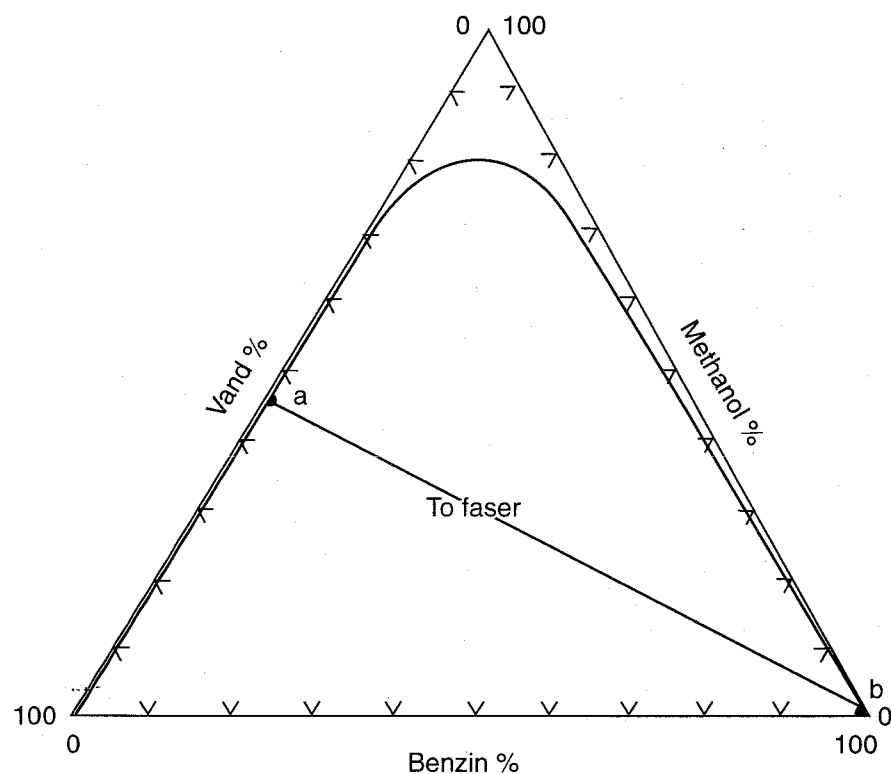
Eksempel på beregning af toluens opløselighed ved forskellige indhold af methanol

I det følgende beregnes opløseligheden af toluen i forskellige vand/methanol blandinger. Ligning 5.27 bruges til at beskrive toluens opløselighed for

methanol indhold mindre end 20%. Efter indsættelse af $V_H = 6,7$ og $C_c^i = 1,4 \cdot C_w^*$ og lidt omrokering af ledene bliver ligning 5.27 til:

$$C_m = C_w^* (2,68 \cdot f_c + 1)$$

Opløseligheden (C_w^*) for toluen i vand er 585 mg L^{-1} . I tabel 5.5 er vist de beregnede opløseligheder for methanolindhold på henholdsvis 10% og 20% ($f_c = 0,1$ og $0,2$).



Figur 5.13

Ternary fase diagram for oile, vand og methanol ved 20°C. Efter Poulsen et al.³³

Tabel 5.5 Beregning af opløseligheden af toluen i forskellige vand/methanol blandinger. Se teksten for nærmere forklaring på udregningen.

f_c	$\log (C_m)$	$C_m \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	C_m/C_w^*
0	-	585	1
0,1	-	745	1,27
0,2	2,95	901	1,54
0,3	3,33	2160	3,69
0,4	3,71	5190	8,86
0,5	4,09	12400	21,3

For højere indhold af methanol gælder ligning 5.27 ikke. Der er man derimod nødt til at bruge ligning 5.28 i stedet. Først beregnes β ud fra ligning 5.26:

$$\beta = a \cdot \log(K_{ow}) + b = 2,57 \cdot \log(K_{ow}) - 3,01 = 2,57 \cdot 2,65 - 3,01 = 3,80$$

Ligning 5.28 bliver herefter:

$$\log(C_m) = \log(C_m(0,20)) + 3,80 \cdot (f_c - 0,20)$$

I tabel 5.5 er C_m for $f_c = 0,20$ beregnet til 901 mg L^{-1} , så ovenstående ligning bliver til:

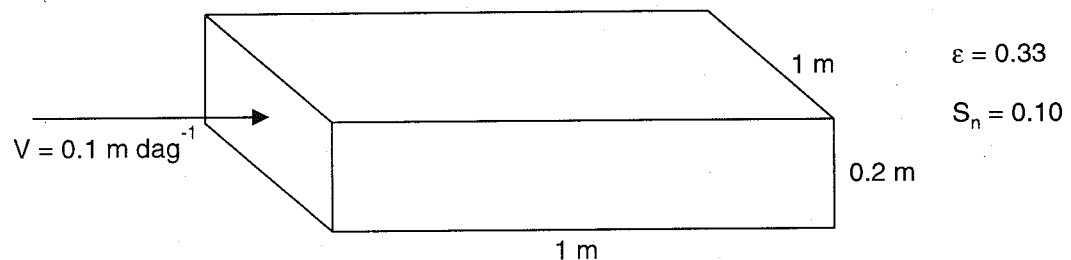
$$\log(C_m) = \log(901) + 3,80 \cdot (f_c - 0,20)$$

I tabel 5.5 er vist C_m ved forskellige koncentrationer af methanol.

5.7 Eksempel på opløsning af organiske blandinger

Enkelt-komponent kilde

I det følgende afsnit vil der blive gennemgået nogle simple eksempler til beregning af opløsningstiden for nogle forureningstilfælde. Det gennemgående forureningstilfælde er illustreret i figur 5.14. Der er sket et spild af klorerede opløsningsmidler eksemplificeret ved chloroform og tetrachlorethylen. Det antages, at den frie fase har udbredt sig på et område på 1 m^2 ($1 \cdot 1 \text{ m}$) og i en højde på $0,2 \text{ m}$. Residualkoncentrationen (S) er $0,1$; porøsiteten (ϵ) er $0,33$; grundvandshastigheden (v) er $0,1 \text{ m dag}^{-1}$. I den første beregning antages det, at den frie fase kun består af tetrachlorethylen. Det forudsættes, at tilstedeværelsen af den frie fase ikke influerer på porøsiteten og den hydrauliske ledningsevne. Desuden forudsættes det, at det grundvand, der kommer i kontakt med den frie fase, er i ligevægt med denne, dvs. at det vand, der forlader forureningszonen har en koncentration svarende til opløseligheden. Disse forudsætninger svarer til den simple opløsningsmodel gennemgået i afsnit 5.3.1.



Figur 5.14

Skitse af idealiseret spild af opløsningsmidler.

Det totale volumen af fri fase er:

$$1 \text{ m}^2 \cdot 0,2 \text{ m} \cdot 0,33 \cdot 0,1 = 0,0066 \text{ m}^3 \text{ eller } 6,6 \text{ L.}$$

Den totale mængde kan derefter beregnes til:

$$6,6 \text{ L} \cdot 1,62 \text{ kg L}^{-1} = 10,7 \text{ kg tetrachlorethylen}$$

Den masse, der opløses, er:

$$0,33 \cdot 0,1 \text{ m dag}^{-1} \cdot 1 \text{ m} \cdot 0,2 \text{ m} \cdot 240 \text{ mg L}^{-1} = 1,58 \text{ g dag}^{-1}$$

Tiden for fuldstændig opløsning af kilden er derfor:

$$10,7 \text{ kg} / 1,58 \text{ g dag}^{-1} = 6755 \text{ dage} = 18,5 \text{ år}$$

Det tilsvarende tid for chloroform er 170 dage, hvilket primært skyldes, at opløseligheden for chloroform på 8700 mg L^{-1} er meget større end opløseligheden for tetrachlorethylen.

Disse tider for opløsning af en fri fase er selvfølgelig minimumstider. Tilstedeværelsen af den frie fase vil medføre, at noget af grundvandet vil strømme udenom kilden og derved forlænge opløsningstiden. Desuden er det ikke sikkert, at vandet kommer i ligevægt med den frie fase. Derved vil koncentrationerne i vandfasen blive lavere, hvorved opløsningstiden også øges. Men de beregnede tider giver en størrelsesorden for, hvor lang tid det tager at opløse en fri fase.

Multi-komponent kilde

Hvis man i stedet har en kilde bestående af flere stoffer bliver det mere kompliceret. Spildet fra det foregående eksempel antages i det følgende at bestå af en blanding af 50 % (vol/vol) chloroform og 50 % (vol/vol) tetrachlorethylen. Ligevægtskoncentrationerne beregnes til 4866 mg L^{-1} for chloroform og $105,8 \text{ mg L}^{-1}$ for tetrachlorethylen, som vist i det tidligere eksempel. Det første grundvand, der kommer i ligevægt med den frie fase, indeholder ovenstående koncentrationer af chloroform og tetrachlorethylen. Det er oplagt, at koncentration af chloroform er størst, hvilket bevirker, at der i begyndelsen fjernes mere chloroform end tetrachlorethylen fra den frie fase. Det medfører, at molfraktion i den frie fase ændres med tiden; molfraktionen af chloroform falder og molfraktionen af tetrachlorethylen stiger. Dette problem kan ikke løses eksakt, men det er relativt simpelt at beregne koncentrationsændringerne numerisk i et regneark. Det nødvendige ligningssystem er følgende:

$$V_i(n) = V_i(n-1) - \frac{V_v C_i(n-1)}{\rho_i} \quad 5.29$$

$$M_i(n) = \frac{V_i(n) \rho_i}{MW_i} \quad 5.30$$

$$X_i(n) = \frac{M_i(n)}{\sum M_i(n)} \quad 5.31$$

$$C_{w,i}(n) = x_i(n) C_{w,i}^* \quad 5.32$$

hvor $V_i(n)$ er volumenet af stof i til beregningstrin n , $C_{w,i}(n)$ er væskekoncentrationen af stof i til beregningstrin n , V_v er volumenet af vand i ligevægt med den frie fase, $M_i(n)$ er antallet af mol af stof i til beregningstrin n , $x_i(n)$ er molfraktionen af stof i til beregningstrin n , ρ_i er massefylden af stof i , MW_i er molvægten af stof i og $C_{w,i}^*$ er opløseligheden af stof i .

I ligning 5.29 beregnes de nye volumener af stoffer i den frie fase ud fra informationer om de gamle volumener og ligevægtskoncentrationer. Ud fra de nye volumener omregnes dernæst antallet af mol (ligning 5.30). Herefter beregnes de nye molfraktioner (ligning 5.31) og de nye ligevægtskoncentrationer (ligning 5.32). Til beregningstrin 1 benyttes begyndelsesvolumenet af de enkelte stoffer og begyndelsesligevægtskoncentrationerne, som er beregnet.

Volumenet af vand i ligevægt med den frie fase, V_v , er en beregningsstørrelse, hvis størrelse i forhold til volumenet af den frie fase bestemmer, hvor hurtigt beregningerne forløber og hvor præcise de er. Hvis V_v er lille, bliver beregningerne mere præcise. Til gengæld kræver det flere beregningstrin. V_v svarer selvfølgelig til en bestemt tid, som afhænger af grundvandshastigheden og fordelingen af den frie fase i forhold til strømningsretningen. I eksemplet her er volumenet af vand, der strømmer igennem kilden:

$$0,2 \text{ m} \cdot 1 \text{ m} \cdot 0,1 \text{ m dag}^{-1} \cdot 0,33 = 0,0066 \text{ m}^3 \text{ dag}^{-1} = 6,6 \text{ L dag}^{-1}$$

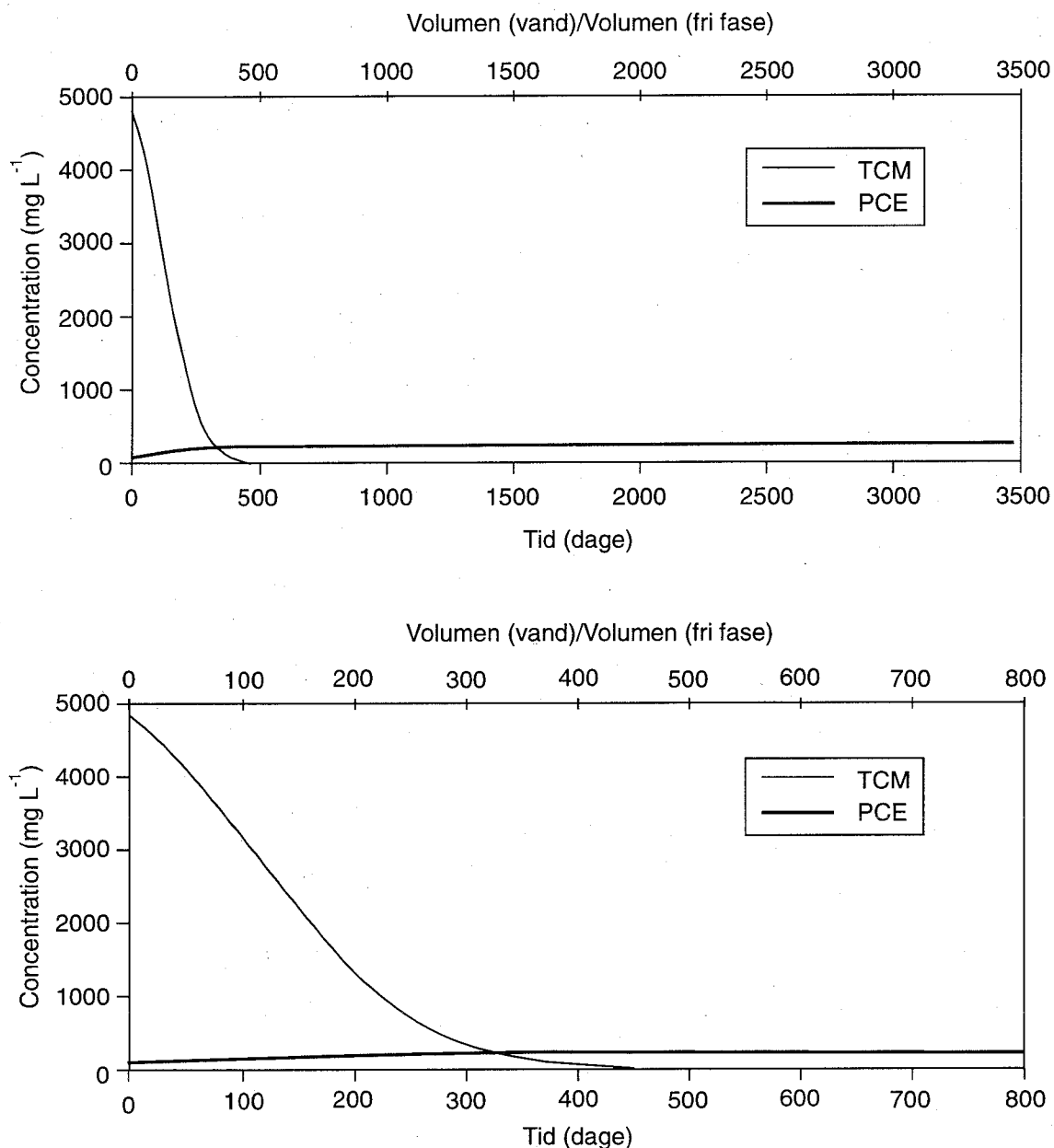
Figur 5.15a og 5.15b viser koncentrationsforløbet som funktion af tiden. Man ser, at der sker en forholdsvis hurtig opløsning af chloroform. I løbet af 500 dage er det meste chloroform fjernet fra kilden. Tetrachlorethylenkoncentrationen derimod stiger fra $105,8 \text{ mg L}^{-1}$ i begyndelsen op til opløseligheden på 240 mg L^{-1} i løbet af de første 500 dage, hvor den forbliver indtil hele kilden er opløst efter næsten 3500 dage.

Der eksisterer en del litteratur omkring opløsning af forskellige blandinger af frie faser, og det er absolut ikke altid, at det er muligt at beskrive udvaskningen med ovenstående simple udvaskningsmodel. I nogle tilfælde skyldes det, at forsøget er lavet, så der ikke er ligevægt mellem vandet og den frie fase. I andre tilfælde skyldes det, at Raoult's lov, som metoden baserer sig på, ikke er opfyldt. Det er især tilfældet, når den frie fase består af relativt komplekse blandinger. I disse tilfælde er det derfor nødvendigt at bruge den mere komplicerede udgave af Raoult's lov, der indeholder de nødvendige aktivitetkoefficienter (se afsnit 5.6.2).

Estimation af kildestyrken

Ud fra det teoretiske udvaskningsforløb kan man konstruere en graf, der viser forholdet mellem koncentrationerne (eksempelvis forholdet mellem tetrachlorethylen og chloroform) som funktion af den relative kildefjernelse³⁴. Figur 5.16 viser denne sammenhæng for beregningseksemplet med tetrachlorethylen og chloroform. Figuren afslører en meget følsom sammenhæng mellem

koncentrationsforholdet og kildefjernelsen. Koncentrationsforholdet varierer i dette tilfælde 5 størrelsesordener ved en kildefjernelse på 60%. Hvis man kender begyndelsessituationen, kan man konstruere denne sammenhæng for det givne forureningstilfælde. Har man derefter en måling, der viser, at forholdet mellem tetrachlorethylen- og chloroformkoncentrationen er eksempelvis 10 kan man aflæse af kurven, at der er blevet fjernet 56% af kilden siden tidspunktet for forureningen. Kender man så noget til hvor meget masse, der er blevet fjernet, kan man beregne hvor meget masse, der oprindeligt blev spildt.

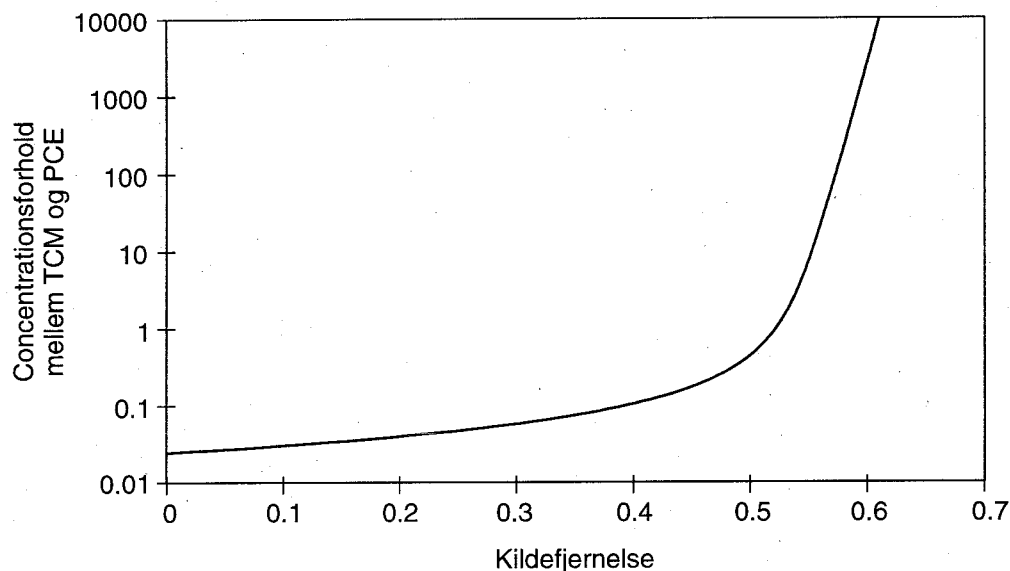


Figur 5.15

Beregnet opløsningsprofil for en kilde bestående af 50% chloroform og 50% tetrachloroethylen (se teksten for nærmere beskrivelse af udregningen).

Som tidligere nævnt vil man aldrig observere koncentrationer, der er i nærheden af den teoretiske kurve vist i figur 5.15a og 5.15b, da der sker en fortynding fra kilden til monitoringsboringen. Desuden vil der også ske en

fortynding i selve monitoringsboringen, da forureningsfanens vertikale udbredelse er mindre en boringens filtersatte dybde. Men da disse fortyndinger er uafhængige af stofferne, vil stofferne blive fortyndet lige meget og forholdet mellem koncentrationerne er derfor uafhængigt af fortyndingen. Nedbrydning af stofferne vil derimod medføre, at denne metode ikke kan bruges til estimation af kildestyrken.



Figur 5.16

Beregnete koncentrationsforhold mellem chloroform og tetrachloroethylen som funktion af kildefjernelsen (se teksten for nærmere beskrivelse af udregningen).

5.8 Modellering

I kapitlet indtil nu er gennemgået de mest enkelte matematiske beskrivelser af stofopløsning, i form af analytiske løsninger. Ved brug af numeriske løsninger på computer er der mulighed for mere "naturotro" modeller uden helt så mange forsimpelende forudsætninger. Denne indgang er benyttet både for beskrivelse af udvaskning af uorganiske stoffer og opløsning af NAPL i umættet og mættet zone.

5.8.1 Udvasning af uorganiske stoffer

De fundamentale processer, som ligger til grund for udvaskningen af uorganiske stoffer, kan i princippet blive modelleret hvis et tilstrækkeligt kendskab haves til kildens geokemiske sammensætning og de styrende processer³⁵. Sådanne modeller kan være gode i en risikovurdering af udvaskningen fra kilden.

To indgange til modellering af udvaskningen har været anvendt. Mest anvendt har været geokemiske ligevægtsmodeller, som GEOCHEM, PHREEQUE, MINTEQ med flere. Også dynamiske stoftransportmodeller, som kan tage hensyn til, at processerne ikke er i ligevægt under udvaskningsprocessen har været benyttet.

De geokemiske ligevægtsmodeller kan tage hensyn til almindelige masse-virkningsprocesser, såsom opløsning/udfældning, kompleksering og syre/base reaktioner, men kan også indbygge redoxprocesser, ionbytning og sorption (se iøvrigt afsnit 2.4). Karakteristisk for brugen af geokemiske ligevægtsmodeller er, at resultatet aldrig bliver bedre end de indgående ligevægtskonstanter pålidelighed. Selv for de almindelige massevirkningsprocesser er der nogen usikkerhed på konstanterne, og for konstanter for ionbytning og sorption er der betydelig usikkerhed. Samtidig er der flere processer, der forløber så langsomt, at en ligevægtsbetragtning ikke giver mening (se f.eks kapitel 17). Så der er stadig et stykke vej for forskerne før at de mange udvaskningstests kan afløses af en grundig karakterisering af kildens sammensætning med efterfølgende modellering af udvaskningsprocessen.

5.8.2 NAPL opløsning

De tidligste modeller til at beskrive opførslen af NAPL i grundvandet behandlede kun den videre transport af opløste komponenter i vandfasen. Til det formål er det tilstrækkeligt at bruge de mange analytiske og numeriske løsninger, der findes for stoftransport i jord- og grundvand. Hovedproblemet er dermed at karakterisere kilden (dvs. randbetingelsen i en stoftransport-modellering).

Hoffman^{36,37} betragter LNAPL fanen som en immobil linse og behandler den som en punktkilde. Kildekoncentrationen S beregnes ved

$$S = E \cdot F \quad 5.33$$

I hans analyse er F tilnærmelsesvis lig med overfladearealet mellem olie og grundvand under antagelse af en skarp olie-vand skilleflade.

Konstanten E kaldes "exchange constant" og antages afhængig af NAPL typen og i hvilken grad de to faser er i forbindelse. Ved sidstnævnte antydes, at opløsningsprocessen afhænger af vandhastighed. Kildekoncentrationen antages at være konstant i gennem tiden og løsningen skulle give et rimeligt skøn på koncentrationsudviklingen med tiden langt fra kilden.

Et tilsvarende model foreslås af Fried et al.³⁸, Bastien et al.³⁹, Zilliox et al.⁴⁰. Kildeleddet beregnes ved

$$S = C_0 a q \quad 5.34$$

hvor C_0 er ligevægtskoncentration af de vandopløselige del, a er tværsnitsarealet vinkelret på strømmingen og q er Darcy hastigheden i oliefanen. Fordi der antages ligevægt, er kildestyrken uafhængig af vandhastigheden. Dvs. Hoffman betragter kontaktfladen mellem olie og vand som en skarp næsten vandret skilleflade, mens i Fried et al. strømmer vandet igennem en zone af residual olie og kontaktarealet er som sagt vinkelret på strømning. Ovennævnte ligning 5.34 svarer iøvrigt til den simple opløsningsmodel gengivet i afsnit 5.3.1.

I begge tilfælde er ændringen i kildestyrken på grund af opløsningen negligeret.

Tucker et al.⁴¹ forsøger at beskrive faldet af kildestyrke i den umættede zone. Fordelingen af NAPL som en residual mætning (dvs. ingen NAPL strømning) skal specificeres og total ligevægt antages. Til transportberegningen kombineres de en USGS to-dimensional grundvandsmodel (SUTRA) og en en-dimensional vandbalancemodel (SESOIL) udviklet for U.S.E.P.A. Modellen kan dermed beregne opløsningen og transporten i grundvand for både strømning i den umættede zone og stigning i grundvandsspejlet.

Corapcioglu & Baehr⁴² og Baehr & Corapcioglu⁴³ præsenterer en mere detaljeret beskrivelse af masseudvekslingen mellem faserne. Deres en-dimensionale model beskriver transport af organiske forureningsstoffer i både vand- og gasfaser i den umættede zone. Modelligningerne gennemgås i den første artikel og beregninger med den en-dimensionale numeriske model præsenteres i den anden. I Baehr⁴⁴ er den tilsvarende to-dimensionale radiale model blevet udviklet. I disse modeller kan transporten af flere NAPL komponenter beregnes.

En model, der kan beregne både på NAPL fase transport og NAPL komponent udveksling mellem faserne betegnes "compositional" på engelsk. Betegnelsen stammer fra olieindustrien, hvor kompositionelle beregninger er brugt til at klarlægge masseudveksling mellem olie og gas, men ikke vandfasen.

Indenfor grundvandshydrologien findes der kun få modeller, der kan beregne på både strømning af de ikke-blandbare faser og transport af de vandopløselige komponenter i vandfasen. En af de første findes i Abriola & Pinder^{45,46}. Ligningssystemet præsenteres først og derefter en en-dimensional finite-difference model. Udviklingen af en tilsvarende to-dimensional model findes i Abriola⁴⁷. Modellen betragter to-fase strømning med to NAPL komponenter i både den mættede og umættede zone. Lokal ligevægt antages til beregning af masseudveksling. Yderligere kan modellen beskrive ændringer i NAPL fasens densitet og viskositet som funktion af kompositionen. Det skal bemærkes, at overfladespændinger og dermed kapillareffekter også er afhængige af kompositionen, men de behandles ikke i den model.

I Dorgarten⁴⁸ beskrives der en finit element model af både fler-fase og fler-komponent transport. I modsætning til Abriola & Pinder⁴⁵ og Corapcioglou & Baehr⁴² bruger han en kinetisk beskrivelse af masseudveksling mellem faserne. Videre udvikling af kompositionelle modeller findes for eksempel i Sleep & Sykes⁴⁹ og Andenekan et al.¹³

Som vist beskriver de fleste af modellerne stoftransport i vandfasen uden at tage hensyn til NAPL strømning og dynamikken i vandstrømning (infiltration og grundvanstands ændringer) i den mættede og umættede zone. Den komplekse udvikling af kildeleddet til grundvand kan dermed ikke beskrives. Disse processer kan beskrives med de numeriske kompositionelle modeller, men prisen er en længere beregningstid, et større datagrundlag og meget kompliceret modelværktøj. Beregninger med mange komponenter er ikke overkommelige.

5.9 Sammenfatning

Opløsningsprocesser, også kaldet udvaskningsprocesser, er en vigtig proces, idet den er udgangspunktet for hvilken kildestyrke en given forurening vil besidde, og er dermed altafgørende for hvor alvorlig en given grundvandsforurening kan blive.

Opløsningsprocessen er vigtig for uorganiske stoffer, specielt tungmetaller, indeholdt i forskellige restprodukter (slagge, flyveaske, konstruktionsaffald, m.m.) Sådanne restprodukter kan være deponeret eller nedgravet på gamle forurenede grunde, være deponeret i specialdepoter eller være genbrugt f.eks. som tilslagsmateriale i konstruktionsmaterialer o.lign. Også for organiske stoffer, specielt NAPL (ikke-vand-blandbare væsker) er en fundamental forståelse af opløsningsprocessen vigtig.

Opløsningsprocessen vil for de uorganiske stoffer oftest foregå under umættede forhold, mens for NAPL kan processen både forløbe i den umættede og den mættede zone jf. kapitel 3.

Opløsningsprocessen kan helt overordnet inddeles i to typer, en advektionsstyret og en diffusionsstyret. Ved den advektionsstyret er kilden gennemtrængelig for vand, og der mulighed for en god kontakt mellem vandet og kilden, mens ved den diffusionsstyrede opløsning er kilden så kompakt, at opløsningen er begrænset af at stoffet skal diffundere til kildens overflade hvor stoffet derefter kan borttransporteres af det forbi strømmende vand. Diffusionsstyret opløsning giver anledning til en relativ lille kildestyrke i forhold til advektionsstyret opløsning. Dette er observeret både for kompakte uorganiske restprodukter, for tjæreklumper, samt for "pandekager" og "pools" af NAPL.

For forurenede affaldsjord kan opløsningsprocessen både for uorganiske og organiske stoffer være styret af desorptionsprocesser (se kapitel 7 og 8).

Stoffets vandopløselighed er en meget afgørende parameter specielt ved advektionsstyret opløsning, idet vandopløseligheden sætter en grænse for hvor stor en stofflux der kan opnås. Hvor vandopløseligheden af uorganiske stoffer styres af geokemiske ligevægtsreaktioner, afhænger opløseligheden af organiske stoffer især af stofkarakteristika samt af den stoffblanding som stoffet optræder i (styret af Raoult's lov).

Opløsningsprocesser er generelt et komplekst samspil af mange reaktioner og faktorer. Dette forhold gør at opløsningen/udvaskningen i konkrete tilfælde må vurderes ud fra forsøg, såkaldte udvaskningstests, samt at der stadig er et stykke vej før at matematiske modeller kan udgøre et pålideligt værktøj til at forudsige opløsning for såvel uorganiske som organiske stoffer.

5.10 Litteratur

1. Butts, M.B.; K.H. Jensen. (1994): Experimental investigation of the migration of the miscible and immiscible components following a light oil spill, In Proc. of IAHR/AIRH Symp. on transport and reactive processes in aquifers. 11 - 15 April. Zürich, Switzerland.
2. Guiger, N. (1993): Dissolution and mass transfer processes for residual organics in the saturated groundwater zone: Numerical modelling. Ph.D. thesis, Waterloo centre for groundwater research, University of Waterloo. Waterloo, Ontario, Canada.

3. Borden, R.C.; M.D. Piwoni. (1992): Hydrocarbon dissolution and transport: a comparison of equilibrium and kinetics models. *J. Contaminant Hydrology*, 10,309-323.
4. Miller, C.T.; M.M. Poirier-McNeil; A.S. Mayer. (1990): Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics. *Water.Resour.Res.*, 26,2783-2796.
5. Borden, R.C.; C. Kao. (1989): Water flushing of trapped residual hydrocarbon: Mathematical model development and laboratory validation. In proceedings: Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water, Houston, TX, Nov. 15-17. *Natl. Water Well Assoc., Dublin, OH.*, 473-486.
6. Priddle, M.W.; K.T.B. MacQuarrie. (1994): Dissolution of creosote in groundwater: an experimental and modeling investigation. *J. Contaminant Hydrology*, 15,27-56.
7. Malone, D.R.; C. Kao; R.C. Borden. (1993): Dissolution and bioremediation of nonaqueous phase liquids: Model development and laboratory evaluation. *Water.Resour.Res.*, 29,2203-2213.
8. Crank, J. (1975): The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford.
9. Lide, D.R. (ed.): (1992): CRC Handbook of Chemistry and Physics. 73rd ed. CRC Press Inc.
10. Hjelmar, O. (1992): Metoder til undersøgelse af stofudvaskning fra affald. *Miljø & Teknologi*, 7, 2,40-45.
11. Kjeldsen, P.; T.H. Christensen. (1990): Leaching tests to evaluate pollution potential of combustion residues from an iron recycling industry. *Waste Management & Research*, 8,277-292.
12. van der sloot, H.A.; G.J. de Groot; D. Hoede; G.J.L. van der Wegen. (1995): Intercomparison of leaching tests for stabilized waste. Report ECN-C-94-062. Netherlands Energy Research Foundation, Petten, The Netherlands.
13. de Groot, G.J.; D. Hoede. (1995): Refinement of the 3-dimensional model describing the leaching from waste products and monoliths supported by radiotracer experiments. Report ECN-C-93-085. Netherlands Energy Research Foundation, Petten, The Netherlands.
14. Voudrias, E.A.; M. Yeh. (1994): Dissolution of a toluene pool under constant and variable hydraulic gradients with implications for aquifer remediation. *Ground Water*, 32,305-311.
15. Broholm, K.; S. Feenstra. (1995): Laboratory measurements of aqueous solubility of mixtures of chlorinated solvents. *Environ.Tox.Chem.*, 14, 9-15.
16. Wright, D.A.; S.I. Sandler; D. DeVoll. (1992): Infinite dilution activity coefficients and solubilities of halogenated hydrocarbons in water at ambient temperatures. *Environ.Sci.Technol.*, 26,1828-1831.
17. Mackay, D.; W.Y. Shiu. (1975): The determination of the solubility of hydrocarbons in aqueous sodium chloride solutions. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 53,239-242.
18. Christensen, T.H.; J.B. Jørgensen; L. Andersen. (1982): Noter om: Kontrollerede lossepladser. Teknisk Forlag, København.
19. Miller, M.M.; S.P. Wasik; M.M. Huang; W.Y. Shiu; D. Mackay. (1985): Relationships between octanol-water partition coefficients and aqueous solubility. *Environ.Sci.Technol.*, 19,522-529.
20. Banerjee, S. (1984): Solubility of organic mixtures in water. *Environ.Sci.Technol.*, 18,587-591.
21. Burris, D.R.; W.G. MacIntyre. (1985): Water solubility behavior of binary hydrocarbon mixtures. *Environ.Tox.Chem.*, 4,371-377.
22. Burris, D.R.; W.G. MacIntyre. (1986): A thermodynamic study of solutions of liquid hydrocarbon mixtures in water. *Geochim. Cosmo. Acta.*, 50,1545-1549.
23. Leinonen, P.J.; D. Mackay. (1973): The multicomponent solubility of hydrocarbons in water. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51,230-233.
24. Fredenslund, Aa.; J. Gmehling; P. Rasmussen. (1977): Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, a group-contribution method. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
25. Skjold-Jørgensen, S.; B. Kolbe; J. Gmehling; P. Rasmussen. (1979): Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Industrial & Engineering Chemistry. Process, Design & Development.*, 18,714-722.
26. Gmehling, J.; P. Rasmussen; Aa. Fredenslund. (1981): Vapor-liquid equilibria using UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. *Industrial & Engineering Chemistry. Process, Design & Development.*, 21,118-127.
27. Arbuckle, W.B. (1983): Estimating activity coefficients for use in calculating environmental parameters. *Environ.Sci.Technol.*, 17,537-542.
28. Munz, C.; P.V. Roberts. (1986): Effects of solute concentration and cosolvents on the aqueous activity coefficient of halogenated hydrocarbons. *Environ.Sci.Technol.*, 20,830-836.
29. Munz, C.; P.V. Roberts. (1987): Air-water phase equilibria of volatile organic solutes. *J.AWWA.*, 79,62-69.
30. Dyreborg, S.; E. Arvin. (1994): Creosote leaching from a contaminated saturated sand column. *Environ. Technol.*, 15,871-878.
31. Jensen, H.M.; E. Arvin. (1991): Forurening af grundvand med blyfri benzin. *Vand og Miljø*, 9,438-439.
32. Poulsen, M.; L. Lemon; J.F. Barker. (1992): Dissolution of monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures. *Environ.Sci.Technol.*, 26,2483-2489.
33. Poulsen, M.; L. Lemon; J.F. Barker. (1991): Chemical impact of oxygenates in groundwater: solubility of BTEX from gasoline-oxygenate mixtures. API project GW-16. Soil/Groundwater Technical Task Force. *American Petroleum Institute.*

34. Feenstra, S. (1992): Evaluation of multi-component DNALP sources by monitoring of dissolved-phase concentrations. Proceedings, subsurface contamination by immiscible fluids, International association of hydrogeologists. April 18-20 1990. Calgary, Alberta..pp. 65-72.
35. Chandler, A.J.; T.T. Eighmy; J. Hartlén; O. Hjelmar; D.S. Kosson; S.E. Sawell; H.A. van der Sloot; J. Vehlou. (1995): An international perspective on characterisation and management of residues from municipal solid waste incineration - Summary report. The International Ash Working Group.
36. Hoffman, B. (1969): Über die ausbreitung gelöster kohlenwasser stoffe im grundwasserleiter, Mitteilungen aus dem Institut für Wasserwirtschaft und Landwirtschaftlichen Wasserbau der Techhochschule. Hannover. pp.16.
37. Hoffman, B. (1971): Dispersion of soluble hydrocarbons in groundwater stream, pp.1-8. In Advanced Water Pollution Research. 2Ha-7b. Pergamon, Oxford, England.
38. Fried, J.J.; P. Muntzer; L. Zilliox. (1979): Groundwater pollution by transfer of oil hydrocarbons. *Ground Water*, 17,586-594.
39. Bastien, R.; P. Muntzer; L. Zilliox. (1977): Pollution by petroleum products. Transfer of hydrocarbons in water and migration of the contaminants in the aquifer. *Prot.Eaux Souter Gapees Aliment Hum. Commun.Colloq.Natl.*, 2,201-214.
40. Zilliox, L.; P. Muntzer; C. Gatellier. (1978): Pollution dex eaux souterraines par les products petroliers -bull, BRGM, France. *Bureau de recherches geologiques et minieres.*
41. Tucker, W.A.; C.T. Huang; J.M. Bral; R.E. Dickinson. (1986): Development and validation of the underground leak transport assessment model (ULTRA), in Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in groundwater. National Water Well Association., Worthington, Ohio.pp. 53-77.
42. Corapcioglu, M.Y.; A.L. Baehr. (1987): Groundwater contamination by petroleum products: 1. Theoretical considerations. *Water.Resour.Res.*, 23,191-200.
43. Baehr, A.L.; M.Y. Corapcioglu. (1987): Groundwater contamination by petroleum products: 2. Numerical solution. *Water Resour.Res.*, 23,201-214.
44. Baehr, A.L. (1987): Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapour phase partitioning. *Water Resour.Res.*, 23,1926-1938.
45. Abriola, L.M.; G.F. Pinder. (1985): A multiphase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds: 1. Equation development. *Water Resour.Res.*, 21,11-18.
46. Abriola, L.M.; G.F. Pinder. (1985): A multi phase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds: 2. Numerical simulation. *Water Resour. Res.*, 21,19-26.
47. Abriola, L.M. (1984): Multiphase migration of organic compounds in a porous medium: A mathematical model, Lecture notes in engineering. 8th ed. Springer-Verlag, Berlin.
48. Dorgarten, H.W. (1989): Finite element simulation of immiscible and slightly soluble pollutant in soil and groundwater IAHR conference proceedings, Contaminant transport in groundwater, April 4-6. Stuttgart, West Germany..pp. 389-396.
49. Sleep, B.E.; J.F. Sykes. (1993): Compositional simulation of groundwater contamination by organic compounds. 1 & 2. *Water.Resour.Res.*, 29,1697-1718.
50. Pinal, R.; P.S.C. Rao; L.S. Lee; P.V. Cline; S.H. Yalkowski. (1990): Cosolvency of partially miscible organic solvents on the solubility of hydrophobic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 639-647.

